

RAMAN-SPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNGEN AN
PSEUDOHALOGENO- UND
CARBONYL-METALLKOMPLEXEN

Claus-Jürgen Oetker

1972



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RAMAN-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
PSEUDOHALOGENO- UND CARBONYL-METALLKOMPLEXEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Claus-Jürgen Oetker

aus

Posen

1972



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. W. Beck
2. Prof. Dr. J. Brandmüller

Tag der mündlichen Prüfung: 5.7.1972

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-chemischen Institut der Universität München unter Leitung von Herrn Prof.Dr.W.Beck durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof.Dr.W.Beck danke ich herzlich für seine verständnisvolle Anleitung, seinen freundschaftlichen Rat und sein Interesse an meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof.Dr.J.Brandmüller und Herrn Prof.Dr.J.Behringer für zahlreiche anregende Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

A.	Einleitung	1
B.	Allgemeiner Teil	3
1.	Grundlagen des Raman-Effektes	3
2.	Resonanz-Raman-Effekt	10
3.	Aufnahme der Spektren	11
C.	Diskussion der Meßergebnisse	13
1.	Zuordnung der Banden und Bestimmung der Punktgruppen	13
1.1.	Fulminato-Metallkomplexe	14
1.1.a.	Umsetzung von Kalium-tetrachloro- aurat(III) mit Natriumfulminat	14
1.1.b.	Umsetzung am koordinierten Fulminat- Liganden in $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CNO})_2$ mit Car- bonylverbindungen und Reagentien, die aktivierte Doppel- bzw. Dreifach- bindungen enthalten	15
1.1.c.	Umsetzung von koordinierten Fulminat- Liganden mit Alkylierungsmitteln	16
1.1.1.	Planare Fulminato-Komplexe	23
1.1.2.	Tetraedrische Fulminato-Komplexe	25
1.2.	Azido-Metallkomplexe	28
1.2.1.	Phosphinhaltige Azido-Metallkomplexe	29
1.2.1.1.	Planare Diazido-diphosphin-Komplexe vom Platin und Palladium	36
1.2.1.2.	Diazido-diphosphin-Komplex vom Queck- silber	39
1.2.2.	Anionische homogene Azidokomplexe	40
1.2.2.1.	Tetraazidokomplexe	40

1.2.2.1.1.	$[(PPh_3)_2N]_2[Hg(N_3)_4]$	40
1.2.2.1.2.	$[AsPh_4][Au(N_3)_4]$	41
1.2.2.1.3.	$[AsPh_4]_2[UO_2(N_3)_4]$	41
1.2.2.1.4.	$[AsPh_4]_2[Pd(N_3)_4]$	42
1.2.2.2.	Hexaazidokomplexe	43
1.2.2.2.1.	$[AsPh_4]_2[Pt(N_3)_6]$	43
1.2.2.2.2.	$[AsPh_4]_2[Pb(N_3)_6]$	43
1.2.2.2.3.	$[AsPh_4]_2[Pd_2(N_3)_6]$	43
1.3.	Pentacarbonyl-Metallderivate von Chrom, Molybdän und Wolfram	44
1.4.	Planare Komplexe des Iridiums(I) und des Rhodiums(I)	51
1.5.	Tricyanomethanido-Komplexe von Iridi- um, Rhodium, Platin und Palladium	54
2.	Diskussion des Resonanz-Raman-Effektes	59
2.1.1.	$Hg(PPh_3)_2(N_3)_2$	62
2.1.2.	$Pd(PPh_3)_2(N_3)_2$	64
2.1.3.	$[AsPh_4]Au(N_3)_4$	64
2.1.4.	$[AsPh_4]_2[Pb(N_3)_6]$	64
2.1.5.	$[AsPh_4]_2[UO_2Cl_4]$ und $[AsPh_4]_2[UO_2(N_3)_4]$	68
2.1.6.	$W(CO)_6$ und $NEt_4[W(CO)_5Suc]$	68
2.1.7.	$Rh(PPh_3)_2CO Cl$	68
2.2.	Zusammenhang mit den UV-Spektren	76
3.	Zusammenfassende Diskussion	79
D.	Experimenteller Teil	81
1.	Probenaufbereitung	81
2.	Wellenzahl-Eichung	83
3.	Depolarisationsgradmessung	83
4.	Gittergeister und Reflexionen im Gerät	84
5.	Registrierbedingungen	84
E.	Zusammenfassung	87

A)

Einleitung

Seit der Entdeckung des Raman-Effektes durch den indischen Physiker C.V.Raman im Jahre 1928 ist seine Bedeutung für die Molekülphysik bekannt¹⁾. Für genaue Aussagen über die Struktur- und Bindungsverhältnisse eines Moleküls mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie ist meist neben dem IR-Spektrum die Kenntnis des Raman-Spektrums unerlässlich.

Daß die Raman-Spektroskopie in ihrer Anwendung in den dreissiger und vierziger Jahren so stark hinter die IR-Spektroskopie zurückgetreten ist, lag daran, daß es früher gelang, leistungsfähige IR-Spektrometer zu bauen. Mit der Entwicklung des Lasers Anfang der fünfziger Jahre, einer Lichtquelle streng monochromatischer, stark gebündelter Strahlung mit hoher Strahlungsleistung nahm die Raman-Spektroskopie einen erneuten Aufschwung.

Bestrahlt man eine Substanz mit monochromatischem Licht, z.B. von einem Laser, so finden sich in dem von der Substanz gestreuten Licht nicht nur die unverschobene Linie des eingestrahlten Lichtes, die Rayleigh-Linie, sondern auch noch schwächere frequenzverschobene Linien. Das Auftreten dieser Linien wird als Raman-Effekt bezeichnet.

Jede Bande eines Spektrums liefert zwei Informationen:

- 1) Die Frequenzlage der Schwingung
- 2) Die Intensität der Bande.

In der vorliegenden Arbeit spielt die Intensität wegen der häufigen Beobachtung des Resonanz-Raman-Effektes eine wichtige Rolle. Um die Messergebnisse übersichtlich diskutieren zu können, sollen die beiden Informationen möglichst getrennt betrachtet werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der Raman-Spektroskopie zusätzliche Aussagen über Struktur- und Bindungsverhältnisse der in unserem Arbeitskreis dargestellten Komplex-Verbindungen zu erhalten.

Vor allem wurden Komplexe mit Pseudohalogenid-Liganden (Azid, Fulminat, Tricyanomethanid) sowie Metallcarbonylderivate untersucht.

B) Allgemeiner Teil

1. Zu den Grundlagen des Raman-Effektes

Eine exakte Herleitung der Theorie des Raman-Effektes soll hier nicht gegeben werden²⁾, es werden im folgenden nur die Ergebnisse, die die Quantenmechanik liefert, diskutiert und es wird erläutert, wie diese in der Praxis Anwendung finden.

Wie in der Einleitung schon angedeutet, treten bei Bestrahlung einer Substanzprobe mit monochromatischem Licht in der Streustrahlung nach der spektralen Zerlegung neben der Linie des eingestrahltten Lichtes noch weitere frequenzverschobene Linien auf. Die Anzahl dieser Linien und die Differenz zwischen den Frequenzen von eingestrahlttem Licht und der neu auftretenden Linien hängt nicht von der Frequenz der Erregerlinie ab, sondern ist charakteristisch für die untersuchte Verbindung.

Die Quantenmechanik erklärt dieses Phänomen wie folgt:

Das elektrische Feld des einfallenden Lichtstrahls induziert im Molekül ein Dipolmoment $\mathbf{P}$, dessen Größe bei Vernachlässigung nichtlinearer Effekte proportional dem elektrischen Feld $\mathbf{E}$ ist.

$$\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E}$$

α = Polarisierbarkeit

$\mathbf{P}$ = induziertes Dipolmoment

Dabei kann nun ein Rotations- oder/und Schwingungsübergang des Moleküls angeregt werden. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude eines Übergangs zwischen den Energieniveaus n und m ist gegeben durch

$$\begin{aligned} P_{nm} &= \frac{1}{\hbar} \sum_r \left(\frac{M_{nr} \cdot M_{rm}}{\nu_{rn} - \nu_0} + \frac{M_{nr} \cdot M_{rm}}{\nu_{rm} + \nu_0} \right) \mathbf{E} \\ &= \alpha_{nm} \mathbf{E}. \end{aligned}$$

Hierin bedeuten:

h = Planck'sches Wirkungsquantum

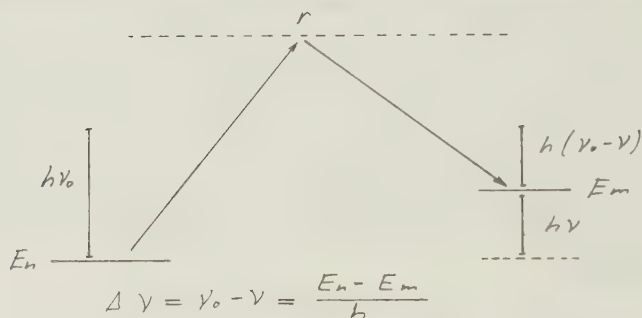
r = ein Energieniveau des ungestörten Moleküls

M_{nr}, M_{rm} = Übergangsmomente, die folgendermaßen als Matrixelemente definiert werden

$$M_{nr} = \int \psi_r^* M \psi_n d\tau$$

M = Operator des elektrischen Dipolmoments

ν_{nr}, ν_{rm} = die Frequenzen der entsprechenden Übergänge



Für die Intensität pro sec gilt folgender Ausdruck:

$$I_{nm} = \frac{64 \pi^4}{3 c} (\nu_0 + \nu_{nm})^4 |P_{nm}|^2.$$

Die Energieniveaus r werden als virtuelle Energieniveaus bezeichnet, sie werden vom Molekül nicht wirklich eingenommen. Die Quantenmechanik schreibt nur vor, daß das Zwischenniveau r in Absorption oder Emission mit den Niveaus m und n kombinieren kann. Außerdem muß gelten $h\nu_0 > E_m - E_n$.

Dieser quantenmechanische Ausdruck für die Streuintensität ist in der Praxis so gut wie nicht verwendbar, da meist weder die Lage noch die Übergangsmomente aller Niveaus bekannt sind.

Auf die Praxis zugeschnitten ist die Polarisierbarkeits-theorie von Plačzek³⁾, die in ihrer Anwendbarkeit aber durch einige Bedingungen eingeschränkt wird:

1. Der Grundzustand des Moleküls darf nicht wesentlich entartet sein.
2. ν_0 , die Frequenz des eingestrahnten Lichtes, soll groß sein gegenüber Rotations- und Schwingungsfrequenzen des Moleküls.
3. Die Differenz zwischen einer elektronischen Absorption und der Erregerfrequenz, $\nu_e - \nu_0$, soll groß sein gegenüber Rotations- und Schwingungsfrequenzen.

Sind diese Bedingungen erfüllt, ist die Polarisierbarkeit eines Moleküls nur von der Lage der Kerne und nicht von ihrer Geschwindigkeit abhängig. Wird das Molekül durch den elektrischen Vektor des eingestrahnten Lichtes mit der Frequenz ν_0 in eine erzwungene Schwingung versetzt, so kommt es in der Ausdrucksweise der klassischen Physik zu einer Schwebung mit Kernschwingungen des Moleküls $\nu_0 \pm \nu_{\text{mol}}$.

Nach Separation der in der allgemeinen Wellenfunktion enthaltenen Terme für elektronische Absorptionen, Rotations- und Schwingungsübergänge lautet speziell für den Schwingungs-Raman-Effekt der Ausdruck für das Matrixelement der Polarisierbarkeit

$$\alpha_{v'v''} = \int \psi_{v'}^* \alpha \psi_{v''} dQ$$

mit der Annahme, daß die Polarisierbarkeit α nur von der Normalkoordinate Q , die zu der betreffenden Grundschwingung gehört, abhängt.

Der entsprechende Ausdruck für das Matrixelement des elektrischen Momentes bei IR-Absorptionen lautet:

$$\mu_{v'v''} = \int \psi_{v'}^* \mu \psi_{v''} dQ$$

μ = permanentes Dipolmoment.

Aus diesen beiden Ausdrücken können die Auswahlregeln für die IR- und Raman-aktiven Schwingungen abgeleitet werden. Eine IR- bzw. Raman-Schwingung ist dann erlaubt, wenn mindestens eines der entsprechenden Integrale

$$\int \psi_{0''}^* \alpha \psi_{0'} dQ \quad (I)$$

$$\int \psi_{0''}^* \mu \psi_{0'} dQ \quad (II)$$

ungleich Null ist. Eine Entscheidung läßt sich mit gruppentheoretischen Überlegungen (d.h. Symmetriebetrachtungen) treffen. Die Auswahlregeln beim IR- bzw. Raman-Effekt werden durch das verschiedene Transformationsverhalten der beiden Operatoren α und μ bestimmt. Der Operator μ transformiert sich als polarer Vektor wie die Translation, α als Tensor 2. Stufe dagegen wie das Produkt zweier Translationen. Wie gezeigt werden kann, ist eine Grundschiwingung IR-aktiv, wenn mindestens ein Integrand der Integrale (II) zur totalsymmetrischen Darstellung gehört; eine Schwingung ist Raman-aktiv, wenn mindestens ein Integrand der Integrale (I) zur totalsymmetrischen Darstellung gehört.

Die Gruppentheorie kann nur die Aussage liefern, ob eine Schwingung erlaubt oder verboten ist; über die Größe der Übergangswahrscheinlichkeit, also die Intensität einer Bande, sagt sie nichts aus.

Dazu macht Plačzek folgende Vereinfachung:

Für den Fall von Valenz- und Deformationsschwingungen wird die Polarisierbarkeit α als Taylor-Reihe entwickelt

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots$$

und nach dem zweiten Glied abgebrochen. Weiter gilt

$$\alpha_{v',v'} = \int \psi_{v'}' \alpha_0 \psi_{v'} dQ + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \int \psi_{v'}' Q \psi_{v'} dQ$$

Das erste Glied verschwindet für $v' \neq v''$ wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen. Für $v' = v''$ ist es für die Rayleigh-Streuung verantwortlich; das zweite Glied verschwindet nur dann nicht, wenn $v' = v'+1$ gilt. Das ist aber der Fall der Raman-Streuung.

Durch die Vernachlässigung höherer Glieder der Taylor-Reihe werden Ober- und Kombinationstöne nicht berücksichtigt.

Die Quantenmechanik liefert für $\alpha_{v', v'+1}$

$$\alpha_{v', v'+1} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \sqrt{\frac{(v'+1) h}{8 \pi^2 M \nu}}$$

$$P_{v', v'+1} = \alpha_{v', v'+1} E$$

M = reduzierte Masse

ν = Frequenz der Grundschiwingung

$$I_{v', v'+1} = \frac{64 \pi^4}{3 c^3} (\nu_0 + \nu_{v', v'+1})^4 |P_{v', v'+1}|^2$$

Die Größe $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) = \alpha_0'$, die nach der Normalkoordinate abgeleitete Polarisierbarkeit, bestimmt also die Intensität einer Raman-Linie. In diesem Fall stellt α einen symmetrischen Tensor mit sechs verschiedenen Komponenten dar. Diese Komponenten lassen sich zu zwei Größen zusammenfassen, die invariant gegenüber der Orientierung der Moleküle in einem raumfesten Koordinatensystem sind:

$$1) \bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

$$2) \gamma^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)]$$

γ^2 = optische Anisotropie.

Mit den entsprechenden nach Q abgeleiteten Größen kann man nun die Intensität einer Raman-Linie ausdrücken:

$$I = A(\nu_0 + \nu)^4 \frac{(\nu'+1)h}{8\pi^2 M \nu} \cdot \frac{E^2}{45} [45(\bar{\alpha}')^2 + 13(\gamma')^2]$$

ν', ν''

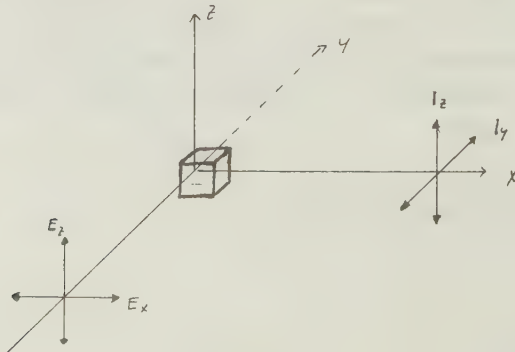
Außerdem muß noch die Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur berücksichtigt werden, da nicht alle Moleküle bei einer bestimmten Temperatur im gleichen Schwingungszustand sind. Ihre Verteilung richtet sich nach dem Boltzmann'schen Verteilungsgesetz. Dann gilt bei Erregung mit natürlichem Licht

$$(I_n)_{\text{obs}} = A' I_0 \frac{(\nu_0 + \nu)^4}{M \nu (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})} [45(\bar{\alpha}')^2 + 13(\gamma')^2]$$

A' = Konstante

I_0 = die zu E^2 proportionale Intensität der eingestrahlichten Linie.

Von $(\frac{\partial \alpha}{\partial Q})$ ist auch der Depolarisationsgrad einer Raman-Linie abhängig. Darunter versteht man das Verhältnis I_y/I_z der zur Einstrahlrichtung senkrecht gestreuten Intensitäten.



Ist das eingestrahlte Licht in z-Richtung polarisiert, so ist eine Bande dann polarisiert, wenn für

$\mathcal{Q}_s = I_y/I_z < \frac{3}{4}$ gilt. Die dazu gehörende Schwingung gehört der totalsymmetrischen Rasse der entsprechenden Punktgruppe an. Eine depolarisierte Bande hat den Depolarisationsgrad $\mathcal{Q}_s = \frac{3}{4}$.

2. Resonanz-Raman-Effekt

Der Resonanz-Raman-Effekt tritt dann auf, wenn die Frequenz der Erregerlinie in die Nahe der Frequenz einer elektronischen Absorption des Moleküls rückt. Das widerspricht einer der Bedingungen, die Placzek für die Anwendbarkeit seiner Polarisierbarkeits-theorie gestellt hat. Aus der schon angegebenen Beziehung für die Wahrscheinlichkeitsamplitude

$$P_{nm} = \frac{1}{h} \sum_r \left(\frac{M_{nr} \cdot M_{rm}}{\nu_{rn} - \nu_0} + \frac{M_{nr} \cdot M_{rm}}{\nu_{rm} + \nu_0} \right) E$$

$$= \alpha_{nm} E.$$

erkennt man, daß für $\nu_{rn} - \nu_0 \rightarrow 0$ der Wert eines Terms unendlich werden kann. Unendlich wird er deshalb nicht, weil in die exakte Beziehung noch ein Dämpfungsglied eingeführt werden muß. Aber auch sehr groß muß der Wert des Terms nicht werden, da M_{nr} und M_{rm} verschiedene Vorzeichen haben und sich die Glieder der Summe gegenseitig aufheben können.

3. Aufnahme der Spektren

Die Einzelheiten werden im experimentellen Teil im letzten Kapitel beschrieben. Hier sollen nur einige allgemeine Bemerkungen gemacht werden.

Zur Aufnahme der Spektren standen hauptsächlich die folgenden drei Linien eines Krypton-Lasers zur Verfügung:

6764.43 Å (max. 80 mW)
6470.89 Å (max. 450 mW)
5681.89 Å (max. 150 mW)

Sie wurden je nach den zu vermessenden Substanzen eingesetzt. Zahlreiche der tiefgefärbten, instabilen Verbindungen konnten nur mit der langwelligsten Linie vermessen werden. Bei genügend stabilen Substanzen wurde die viel höhere Intensität der zweiten roten Linie ausgenutzt. Die gelbe Linie wurde dann verwendet, wenn bei hohen Wellenzahlen (2000 cm^{-1}) noch wichtige Banden zu erwarten waren, da die Empfindlichkeit der Photokathode des Multipliers im kürzerwelligen Spektralbereich ansteigt.

Zur Eichung der Spektren wurden die auftretenden Plasma-Linien des Lasers, deren genaue Lage aus der Literatur⁴⁾ entnommen werden kann, verwendet. Die Werte wurden auf Wellenzahlen im Vakuum umgerechnet. So konnte eine Genauigkeit der Wellenzahlangabe von mindestens $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ erreicht werden.

Durch den Wechsel der Erregerlinie ließ sich in vielen Fällen der Resonanz-Raman-Effekt leicht nachweisen. Der Resonanz-Raman-Effekt wurde von Chemikern bisher nur selten beschrieben; das liegt wohl daran, daß in den meisten Instituten nur ein He-Ne-Laser mit einer Linie zur Verfügung steht.

Quantitative Intensitätsmessungen wurden nicht durchgeführt. Zur Angabe der relativen Intensitäten auch bei verschiedenen Verbindungen wurde die bei 1000 cm^{-1} liegende Bande des Phenyl-Ringes als interner Standard benutzt. Die Phenyl-Gruppen sind in fast jeder der vermessenen Substanzen enthalten. Tritt kein Resonanz-Fall auf, so ist stets diese Ringschwingung die bei weitem intensivste.

Die IR-Spektren der meisten Komplexe sind schon längere Zeit bekannt. Oft ergaben sich beim Vergleich dieser älteren Spektren mit den Raman-Spektren nicht zu erklärende Diskrepanzen. Eine erneute Registrierung mit dem IR-Spektrographen IR 325 der Firma Perkin-Elmer ergab gute Übereinstimmung mit den Raman-Spektren⁵⁾.

C)

Diskussion der Meßergebnisse

1. Zuordnung der Banden und Bestimmung der Punktgruppen

In der vorliegenden Arbeit wurden im wesentlichen Fulminato-Komplexe, Azido-Komplexe, Pentacarbonyl-Metall-Derivate von Chrom, Molybdän und Wolfram, planare Iridium(I)- und Rhodium(I)-Komplexe des Typs (Vaska-Typ) $M(P(C_6H_5)_3)_2CO$ X und Tricyanomethanid-Komplexe untersucht ⁶⁾.

In dieser Reihenfolge werden die Meßergebnisse zunächst hauptsächlich in Bezug auf die Anzahl und Frequenz der auftretenden Banden diskutiert. Der Schwerpunkt liegt in diesem Abschnitt auf der Zuordnung der Banden und der Bestimmung der Punktgruppe, zu der die jeweilige Verbindung gehört.

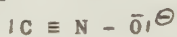
Bei der Ermittlung der zu erwartenden Schwingungen werden in der Regel große Liganden wie Triphenylphosphin, dessen innere Schwingungen nicht interessieren, als Punktmassen behandelt.

Die für den Chemiker selbstverständliche Praxis, die einzelnen Banden Schwingungen bestimmter Molekülgruppen zuzuordnen, ist nur dann sinnvoll, wenn sich die Energie einer solchen Schwingung stark von allen anderen Schwingungen des Moleküls unterscheidet. Das ist sicherlich bei den über 2000 cm^{-1} auftretenden Banden der Carbonyl-, Fulminat-, und Azidgruppen der Fall; im längerwelligen Bereich gilt bei den Zuordnungen die Einschränkung, daß Schwingungen gleicher Rassen stark koppeln können. Es ist daher nicht verwunderlich, daß sich die Auswahlregeln am besten durch die Banden der hoher frequenten Schwingungen bestätigen lassen. Besonders eindrucksvoll gelingt das meist mit den Valenzschwingungen der Carbonyl-Gruppe in den Metall-Carbonylen.

1.1. Fulminato-Metall-Komplexe

Als Beispiele für diese Verbindungsklasse wurden die Tetrafulminato-Komplexe $K_2[M(CNO)_4]$ ($K = [As(C_6H_5)_4]^+$ und $[N(C_3H_7)_4]^+$; $M = Pt(II), Pd(II), Ni(II), Hg(II), Cd(II)$ und $Zn(II)$) vermessen.

Die Fulminato-Komplexe, das heißt Verbindungen, die das lineare Fulmination



als Liganden enthalten, lassen sich den komplexen Metallcyaniden an die Seite stellen. In beiden Verbindungsklassen liegt stets eine Metall-Kohlenstoff-Bindung vor. Die Chemie dieser Komplexe wurde in der letzten Zeit eingehend von W.Beck und Mitarbeitern untersucht⁷⁾.

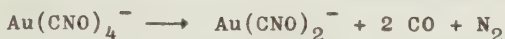
Einige Umsetzungen wurden auch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, teils um den Reaktionsverlauf mit Hilfe der Spektroskopie aufzuklären, teils um spektroskopisch interessante Verbindungen darzustellen.

1.1.a. Umsetzung von Kalium-tetrachloro-aurat(III) mit Natriumfulminat

Bei dieser Reaktion erhält man als stabiles Produkt nicht den Fulminato-Komplex vom dreiwertigen, sondern vom einwertigen Gold⁸⁾. Versetzt man aber die vereinigte Lösung von $KAuCl_4$ mit $NaCNO$ sofort mit einer Lösung von $As(C_6H_5)_4Cl$, so läßt sich der Fulminato-Komplex des dreiwertigen Goldes als $[As(C_6H_5)_4]Au(CNO)_4$ abfangen⁹⁾. Es bildet sich also zu - nächst der Fulminato-Komplex des dreiwertigen Goldes, der aber in Lösung nicht stabil ist und in einem intramolekularen Redox-Prozeß in den des einwertigen Goldes übergeht. Eine ähnliche Reaktion ist vom Azido-Komplex des dreiwertigen Goldes bekannt⁷⁾. Dieser geht durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe unter Stickstoffentwicklung in den Azido-Komplex des einwertigen Goldes über; dieser zersetzt sich dann sogar noch weiter zu elementarem Gold und Stickstoff.



Sollte die Reaktion des Fulminato-Komplexes analog verlaufen, müßte neben Stickstoff Kohlenmonoxid entstehen.



Zur Klärung wurde das über der Reaktionslösung ($\text{KAuCl}_4 + \text{NaCNO}$ in H_2O) entstandene Gas IR-spektroskopisch untersucht. Es ließ sich kein CO nachweisen, es entstand vielmehr N_2O und CO_2 .*)

Danach kann man annehmen, daß bei der Reaktion Dicyan-din-N-oxid entsteht, das sich bei den Reaktionsbedingungen unter Bildung von N_2O und CO_2 zersetzt¹⁰⁾.



Das Fulminat verhält sich somit analog dem Cyanid, das z.B. mit Kupfer(II) Dicyan, $(\text{CN})_2$, und Kupfer(I) bildet.

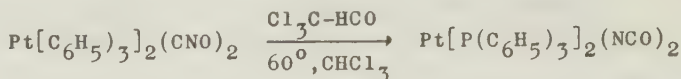
1.1.b. Umsetzungen am koordinierten Fulminat-Liganden in $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{CNO})_2$ mit

- a) Carbonyl-Verbindungen wie Chloralhydrat, Diacetyl, Brenztraubensäureäthylester und Benzaldehyd
- b) mit Verbindungen, die aktivierte Doppel- bzw. Dreifachbindungen enthalten wie $(\text{CH}_3)\text{HC}=\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}(\text{CH}_3)$ und $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ¹¹⁾

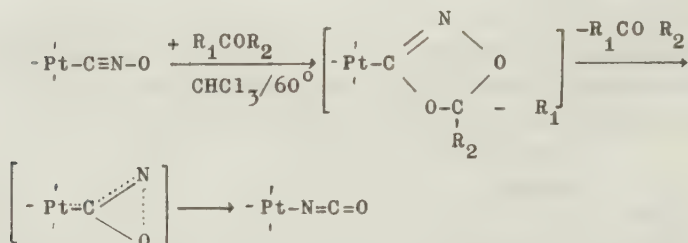
a) Statt der angestrebten Isolierung eines (2+3) Cycloaddukts konnte nur eine Isomerisierung des Fulminato-Komplexes zum Isocyanato-Komplex festgestellt werden. Diese

*) Daneben tritt in dem untersuchten Gas eine IR-Bande bei 786 cm^{-1} auf, die vermutlich CCl_4 zuzuordnen ist. Die Bildung von CCl_4 kann nicht erklärt werden.

Isomerisierung läßt sich beim $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(\text{CNO})_2$ thermisch erst oberhalb 200°C erzwingen. In Anwesenheit einer Carbonyl-Verbindung gelingt die Umwandlung unter wesentlich milderen Bedingungen, z.B.



Diese katalytische Isomerisierung läßt sich über eine (2+3) Cycloaddition erklären:

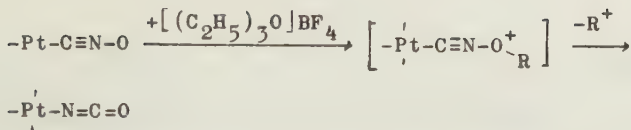


Im Falle der "organischen Fulminate", der Nitriloxide¹²⁾, lassen sich die Additionsprodukte isolieren; hier zerfallen sie sofort.

b) Bei milden Reaktionsbedingungen reagierte der Fulminato-Komplex mit den eingesetzten Reagentien nicht; diese zersetzten sich bei höherer Reaktionstemperatur.

1.1.c. Umsetzung von koordinierten Fulminat-Liganden mit Alkylierungsmitteln wie $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{BF}_4$

Durch Umsetzung von $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(\text{CNO})_2$ mit dem starken Alkylierungsmittel Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat wurde versucht, den bisher unbekannten Knallsäureäther, CNO-R , am Metall zu stabilisieren. Auch bei dieser Reaktion tritt Isomerisierung zum stabilen Isocyanato-Komplex ein.



Die zu Raman-Messungen nötige Stabilität erhalten die anionischen Fulminato-Komplexe durch großvolumige organische Kationen, wie Tetraphenylarsonium- und Tetrapropylammonium-Ionen.

Von den Komplexen des Platins, Palladiums und Nickels wurden auch die Natrium-Salze hergestellt, die aber wegen ihrer Explosivität nur in wässrigen Lösungen zu vermessen waren. Dagegen konnten die Tetraphenylarsonium- und Tetrapropylammonium-Komplexe nur in festem Zustand vermessen werden, da sie in keinem Lösungsmittel für Raman-Messungen genügend löslich sind. Die Arsonium- und Ammonium-Komplexe konnten ohne Gefahr mit allen zur Verfügung stehenden Linien des Lasers vermessen werden. Einige Verbindungen erwiesen sich als lichtempfindlich; in diesem Fall mußte zur Aufnahme eines vollständigen Spektrums die Probe mehrfach erneuert werden. Vom $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{CNO})_4]$ konnte nur ein sehr unvollständiges Spektrum aufgenommen werden, da sich die Substanz im Laser-Strahl zersetzte. Aus der Lage der neu auftretenden Banden kann geschlossen werden, daß auch hier teilweise Umlagerung zum Isocyanat erfolgt.

Die Qualität der erhaltenen Spektren war sehr unterschiedlich. Die besten Spektren wurden vom $[(\text{C}_5\text{H}_7)_4\text{N}]_2\text{Pt}(\text{CNO})_4$ in festem Zustand und vom $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{CNO})_4$ in Lösung erhalten.

Zuordnung

Der lineare freie Ligand CNO^- zeigt im IR-Spektrum drei Banden¹³⁾:

$\sum^+$	$\nu_{\text{as}}(\text{CNO})$	$\nu(\text{CN})$	2098 cm^{-1}
$\sum^+$	$\nu_{\text{s}}(\text{CNO})$	$\nu(\text{NO})$	1112 cm^{-1}
π	$\delta(\text{CNO})$		471 cm^{-1}

Die entartete Deformationsschwingung $\delta(\text{CNO})$ ist in festem Zustand häufig aufgespalten. Aus den Kraftkonstanten bzw. Bindungsordnungen läßt sich schließen, daß es sich bei der Valenzschwingung ν_{as} hauptsächlich um eine $\nu(\text{C-N})$, bei ν_{s} hauptsächlich um eine $\nu(\text{N-O})$ Schwingung handelt. In den Tetrafulminato-Komplexen erscheinen diese charakteristischen Banden etwas nach höheren Wellenzahlen verschoben. Durch Markierung mit ^{15}N konnte die Zuordnung gesichert werden. Die durch Fermi-Resonanz besonders intensiven Oberschwingungen der $\nu(\text{N-O})$ Valenzschwingung verleihen den IR- und Raman-Spektren dieser Komplexe ein ganz typisches Aussehen. (Abb.1)

Fermi-Resonanz ist ein Spezialfall der Kopplung zwischen Schwingungen ähnlicher Energie, nämlich der Kopplung zwischen einem Grundton und einer Ober- oder einer Kombinationsschwingung. Voraussetzung für die Kopplung ist, daß die Schwingungen gleichen Rassen angehören. Eine Folge der Kopplung ist es, daß die Frequenzen der beteiligten Schwingungen auseinanderrücken. Dieser Effekt läßt sich anhand von Tabelle (1) leicht nachweisen. Die Oberschwingungen $2\nu_2$ und $2\nu_7$ liegen wegen der Anharmonizität etwas unter den durch Verdopplung der Grundtöne erhaltenen Werten, während die Obertöne $2\nu_{21}$ und die Kombinationstöne $\nu_7 + \nu_{21}$, die, wie man aus ihrer Intensität entnehmen kann, weitaus am stärksten mit ν_1 bzw. ν_{20} koppeln, bei etwas höheren Wellenzahlen, als erwartet, auftreten.

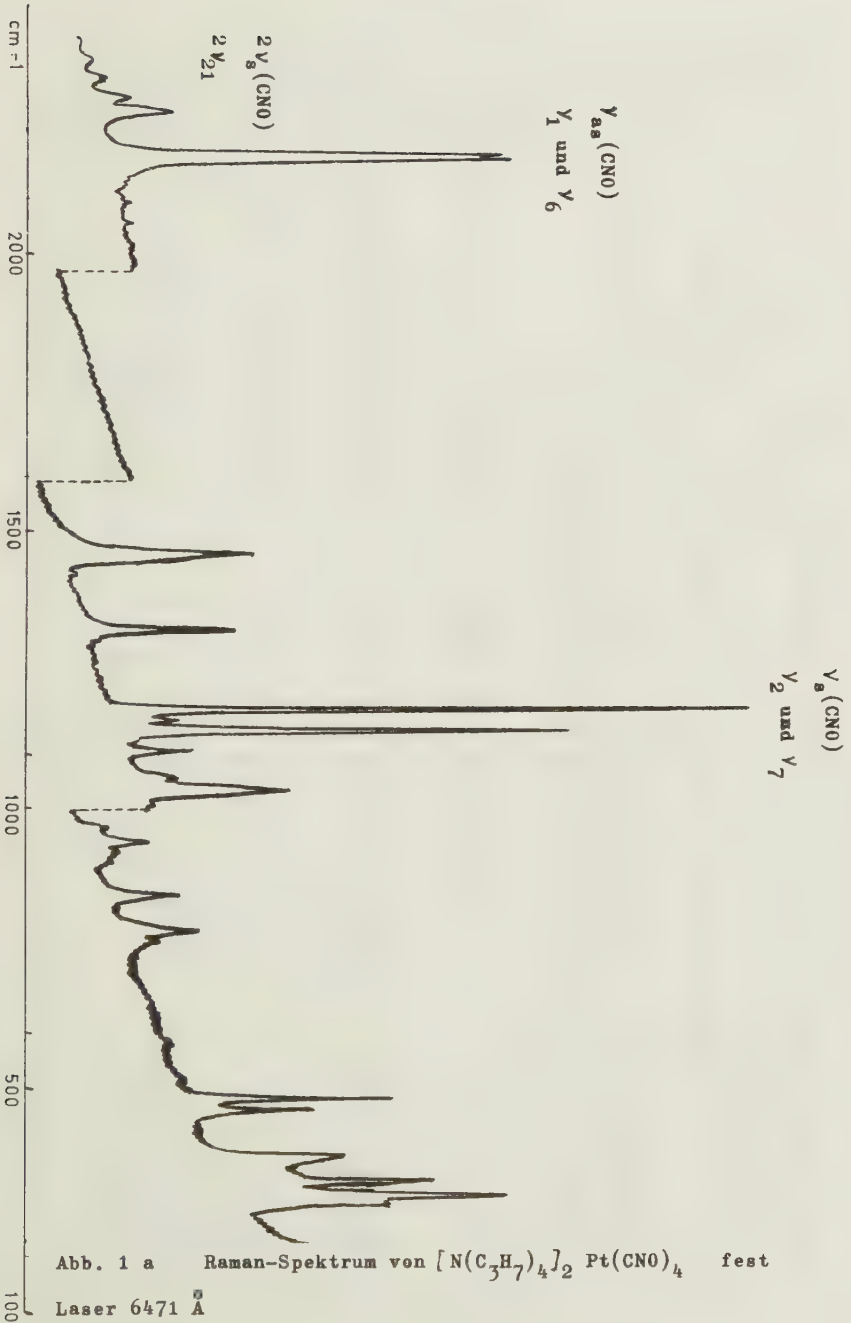


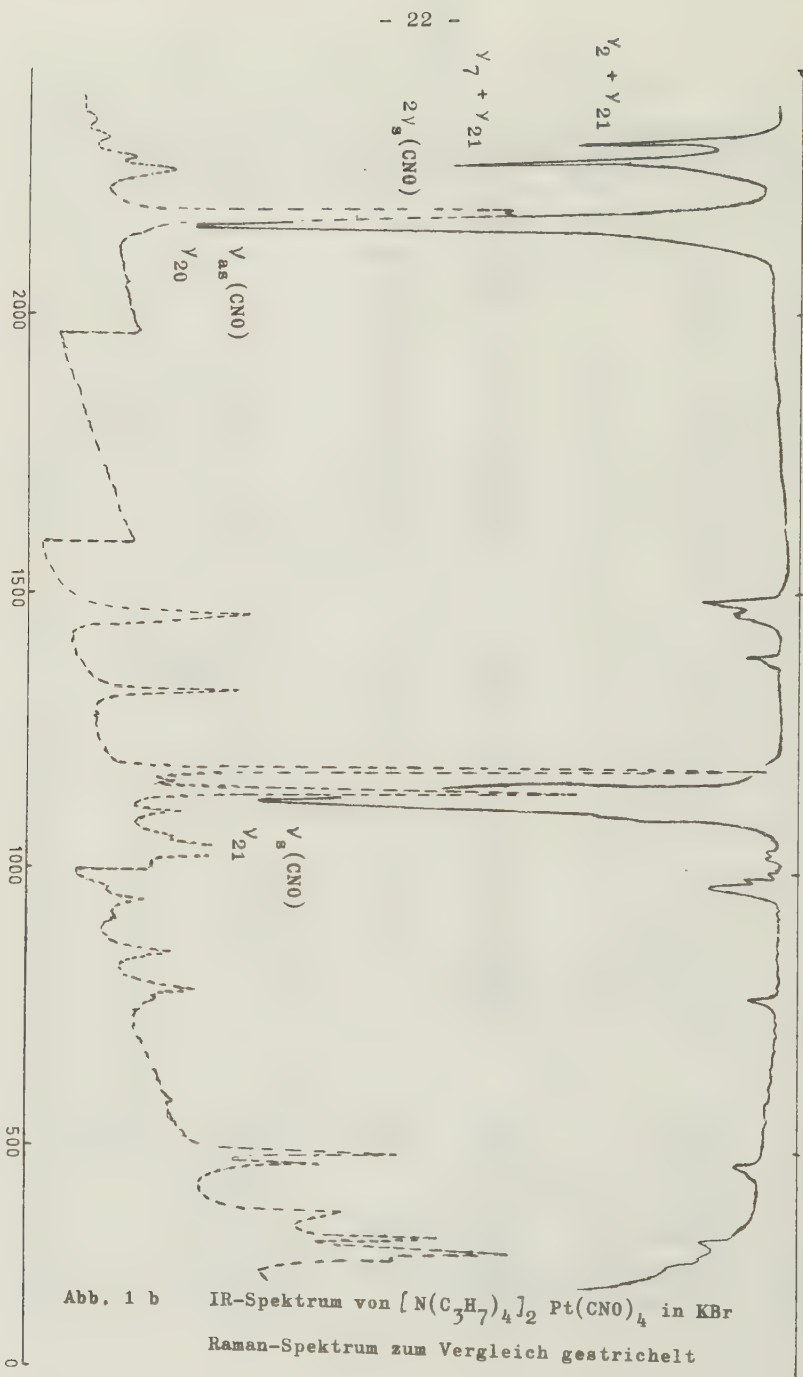
Tabelle 1

IR- und Raman-Spektren von Tetrafulminato-Metallkomplexen (I)

		$[\text{AsPh}_4]_2 \text{Pt}(\text{CNO})_4^{\text{a, b}}$		$[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2$	$\text{Pt}(\text{CNO})_4^{\text{a}}$	Na_2	$\text{Pt}(\text{CNO})_4$
				^{14}N	^{15}N	$\cdot 5 \text{H}_2\text{O}^{\text{c}}$	
Zuordnung							
	^d	IR		3276	3242		
$2\nu_2$	a_{1g}	Ra		2354			
$\nu_2 + \nu_7$	b_{1g}	Ra		2317	2305		
$\nu_2 + \nu_{21}$	e_u	IR		2303	2288		
$2\nu_7$	a_{1g}	Ra		2285	2269	2266	p
$\nu_7 + \nu_{21}$	e_u	IR		2273	2257	2276	
$2\nu_{21}$		Ra	2259	2262	2243	2240	dp
ν_1	a_{1g}	Ra $\nu(\text{CN})$	2194	2188	2157	2186	p
ν_2	a_{1g}	Ra $\nu(\text{NO})$	1174	1178	1171	1175	p
ν_3	a_{1g}	Ra $\nu(\text{MC})$	348			354	p
ν_4	a_{2g}	ia $\delta(\text{CNO})$					
ν_5	a_{2g}	ia $\delta(\text{MCN})$					
ν_6	b_{1g}	Ra $\nu(\text{CN})$	2189	2181	2150	2186	
ν_7	b_{1g}	Ra $\nu(\text{NO})$	1140	1141	1135	1126	dp
ν_8	b_{1g}	Ra $\nu(\text{MC})$				354	
ν_9	b_{2g}	Ra $\delta(\text{CNO})$	476	479	473	475	dp
ν_{10}	b_{2g}	Ra $\delta(\text{MCN})$	302	283	281	304	dp
ν_{11}	b_{2g}	Ra $\delta(\text{CMC})$					
ν_{12}	e_g	Ra $\pi(\text{CNO})$	453	460	450	442	dp
ν_{13}	e_g	Ra $\pi(\text{MCN})$					
ν_{14}	a_{2u}	IR $\pi(\text{CNO})$		477	470	482	
ν_{15}	a_{2u}	IR $\pi(\text{MCN})$		(288)	(285)		
ν_{16}	a_{2u}	IR $\pi(\text{CMC})$		(120)			
ν_{17}	b_{2u}	ia $\pi(\text{CNO})$					
ν_{18}	b_{2u}	ia $\pi(\text{MCN})$					
ν_{19}	b_{2u}	ia $\pi(\text{CMC})$					
ν_{20}	e_u	IR $\gamma(\text{CN})$		2177	2145	2193	
ν_{21}	e_u	IR $\gamma(\text{NO})$		1127	1118	1122	
ν_{22}	e_u	IR $\delta(\text{CNO})$		470sh	460sh	464	
ν_{23}	e_u	IR $\gamma(\text{MC})$		347	343	326	
ν_{24}	e_u	IR $\delta(\text{MCN})$		(288)	(285)		
ν_{25}	e_u	IR $\delta(\text{CMC})$		(120)			

Tabelle 1 Fortsetzung Erläuterungen im Anschluß an Tabelle 2

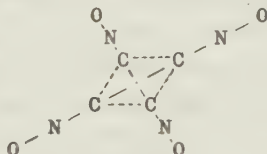
$[N(C_3H_7)_4]_2$	$Pd(CNO)_4^a$	$[N(C_3H_7)_4]_2$ ^{14}N	$Ni(CNO)_4^a$ ^{15}N	Na_2	$Ni(CNO)_4 \cdot 5 H_2O^e$
	3270	3253	3219		
$2\nu_2$	2344	2321	2307		
$\nu_2 + \nu_7$	2315		2280		
$\nu_2 + \nu_{21}$	2302	2289	2276		
$2\nu_7$	2288		2251	2249	p
$\nu_7 + \nu_{21}$	2279	2265	2250	2242	2267 ^f
$2\nu_{21}$	2278	2267	2247	2249	
ν_1	2173	2167	2132	2175	p
ν_2	1174	1162	1157	1150	p
ν_3					
ν_4					
ν_5					
ν_6	2163	2160	2124	2169	dp
ν_7	1139	1133	1127	1119	dp
ν_8					
ν_9	485	491	485	487	dp
ν_{10}	295			320	dp
ν_{11}					
ν_{12}	477	472	462	454	
ν_{13}					
ν_{14}	478	481	473	480	
ν_{15}	(260)	(271)	(268)		
ν_{16}	(110)	(122)			
ν_{17}					
ν_{18}					
ν_{19}					
ν_{20}	2164	2156	2123	2167	2185 ^f
ν_{21}	1131	1127	1120	1111	1126 ^f
ν_{22}				470	
ν_{23}	366	423	419	439	
ν_{24}	(260)	(271)	(268)	307	
ν_{25}	(110)	(122)			



1.1.1. Planare Fulminato-Komplexe

Die Zuordnung zu bestimmten Symmetrie-Rassen erfolgte durch Depolarisationsgradmessungen der wässrigen Lösungen von $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CNO})_4]$ und $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CNO})_4]$.

Für die Komplexe $\text{M}(\text{CNO})_4^{2-}$ ($\text{M} = \text{Pt}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$ und $\text{Ni}(\text{II})$) ist wie für die homogenen Cyano-Verbindungen $\text{M}(\text{CN})_4^{2-}$, deren Struktur bekannt ist, planare Umgebung am Metall zu erwarten. Ferner deuten alle bisherigen Ergebnisse auf lineare M-C-N-O-Gruppen hin. Allerdings ist in der "pseudolinearen" Knallsäure, HCNO , die H-C-N-Bindung nicht völlig linear¹⁴⁾. Jedoch ist auch in Isocyanato-Komplexen die M-N-C-O-Bindung linear¹⁵⁾, während in der Isocyan-säure, HNCO , die H-N-C-Bindung gewinkelt ist. Daher ist für diese Komplexe die Punktgruppe D_{4h} anzunehmen.



Bei einem solchen Molekül treten 33 Normalschwingungen auf, die sich folgendermaßen auf die Symmetrierassen der Punktgruppe D_{4h} verteilen:

$$\begin{aligned} \Gamma = & 3a_{1g}(\text{Ra}) + 2a_{2g}(\text{ia}) + 3b_{1g}(\text{Ra}) + 2e_g(\text{Ra}) \\ & + 3a_{2u}(\text{IR}) + 3b_{2u}(\text{ia}) + 6e_u(\text{IR}) \end{aligned}$$

Im Raman-Spektrum sollten also elf Banden, im IR-Spektrum nur neun Banden zu sehen sein, die wegen des Alternativverbots für Moleküle mit einem Symmetriezentrum nur zufällig zusammenfallen können. Dazu kommen noch Banden von Ober- bzw. Kombinationstönen, für die ebenfalls Auswahlregeln gelten.

$$\begin{array}{lcl}
 a_{1g} \times a_{1g} = a_{1g} & & \\
 b_{1g} \times b_{1g} = a_{1g} & & \\
 e_u \times e_u = a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} & \left. \vphantom{\begin{array}{l} a_{1g} \times a_{1g} \\ b_{1g} \times b_{1g} \\ e_u \times e_u \end{array}} \right\} & \text{Ra} \\
 a_{1g} \times b_{1g} = b_{1g} & & \\
 \\
 a_{1g} \times e_u = e_u & & \\
 b_{1g} \times e_u = e_u & \left. \vphantom{\begin{array}{l} a_{1g} \times e_u \\ b_{1g} \times e_u \end{array}} \right\} & \text{IR}
 \end{array}$$

Die erlaubten Schwingungen verteilen sich folgendermaßen auf charakteristische Schwingungen:

Für die Valenzschwingungen $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{N-O})$, $\nu(\text{M-C})$ sind je zwei im Raman-Effekt erlaubte Schwingungen der Rassen a_{1g} und b_{1g} und eine IR-aktive Schwingung der Rasse e_u zu erwarten. Die übrigen sind Deformationsschwingungen $\delta(\text{C-N-O})$, $\bar{\nu}(\text{C-N-O})$, $\delta(\text{M-C-N})$, $\bar{\nu}(\text{M-C-N})$, $\delta(\text{C-M-C})$ und $\bar{\pi}(\text{C-M-C})$. (Tabelle 1)

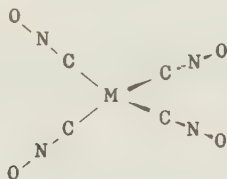
Die Valenzschwingungen $\nu(\text{C-N})$ und $\nu(\text{N-O})$ lassen sich leicht zuordnen, dagegen ist die Zuordnung der Raman-aktiven $\nu(\text{M-C})$ Schwingung nur im Spektrum von $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{CNO})_4$ gesichert. Man findet nämlich bei 354 cm^{-1} eine teilweise polarisierte Bande. Diese enthält auf jeden Fall die noch fehlende Schwingung aus der totalsymmetrischen Rasse; außerdem könnten sie noch die depolarisierte $\nu(\text{M-C})(b_{1g})$ enthalten.

In den Spektren der im festen Zustand vermessenen Substanzen treten in diesem Bereich auch starke, nicht lagekonstante Banden der kationen auf, so daß eine Zuordnung unmöglich ist. Nur im $\text{As}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4\text{Pt}(\text{CNO})_4$ ließe sich die Bande bei 348 cm^{-1} einer Valenzschwingung zuschreiben. Alle weiteren noch auftretenden Banden sind depolarisiert. Sie werden $\delta(\text{C-N-O})$, $\bar{\nu}(\text{C-N-O})$ und $\delta(\text{M-C-N})$ Deformationsschwingungen zugeordnet.

Insgesamt stimmen die IR- und Raman-Spektren gut mit der angenommenen D_{4h} -Symmetrie überein.

1.1.2. Tetraedrische Fulminato-Komplexe

Für alle monomeren Komplexe mit der Koordinationszahl vier des Quecksilbers, Cadmiums und Zinks ist tetraedrische Struktur anzunehmen; die homogenen Fulminato-Komplexe gehören also zur Punktgruppe T_d .



Hier verteilen sich die 33 Normalschwingungen wie folgt auf die Symmetrierassen der Punktgruppe T_d :

$$\Gamma = 3a_1(Ra) + 3e(Ra) + 2t_1(ia) + 6t_2(IR + Ra)$$

Die Spektren sollten dann im Raman-Effekt zwölf Banden und in der IR-Absorption sechs Banden zeigen.

Wie Tabelle (2) zeigt, scheitert die vollständige Zuordnung an den gleichen Schwierigkeiten, wie sie zum Teil bei den planaren Komplexen auftraten. Dazu kommt, daß sowohl im Raman - wie im IR-Spektrum der festen Substanzen die $\nu(N-O)$ Valenzschwingung stark aufgespalten ist. (site symmetry)

Im IR-Spektrum der Lösungen ist allerdings, wie erwartet, nur eine Bande sichtbar. Raman-Spektren von Lösungen konnten wegen der geringen Löslichkeit der Substanzen nicht aufgenommen werden.

Tabelle 2

IR- und Raman-Spektren von Tetrafulminato-Metallkomplexen (II)

		$[N(C_3H_7)_4]_2Cd(CNO)_4^a$				$[AsPh_4]_2Cd(CNO)_4^a$	
Zuordnung		Ra		IR		Ra	
$\nu_{10} + \nu_2$	t_2^d	IR+Ra					
		IR+Ra					
$2\nu_{10}$							
ν_1	a_1	Ra	$\nu(CN)$	2126		2124	
ν_2	a_1	Ra	$\nu(NO)$	1173	1173	1173	
ν_3	e	Ra	$\nu(MC)$				
ν_4	e	Ra	$\delta(CNO)$	494	495		498
ν_5	e	Ra	$\delta(MCN)$				
ν_6	e	Ra	$\delta(CMC)$				
ν_7	t_1	ia	$\delta(CNO)$				
ν_8	t_1	ia	$\delta(MCN)$				
ν_9	t_2	IR+Ra	$\nu(CN)$	2119	2119	2113	2117
ν_{10}	t_2	IR+Ra	$\nu(NO)$	1162	1162	1145	1145
ν_{11}	t_2	IR+Ra	$\delta(CNO)$	477	478		483
ν_{12}	t_2	IR+Ra	$\nu(MC)$				
ν_{13}	t_2	IR+Ra	$\delta(MCN)$		242		244
ν_{14}	t_2	IR+Ra	$\delta(CMC)$		142		

In Tabelle 1 und 2 bedeuten:

a) Ra fest, IR fest in KBr

b) Ph bedeutet im Text und in den Tabellen: C_6H_5

c) Ra in H_2O , IR fest in KBr

d) Die Oberschwingungen $2\nu_{21}$ in Tabelle 1 und $2\nu_{10}$ in Tabelle 2 gehören nicht zu einer Symmetrierasse, für diese beiden Schwingungen ergibt sich:

$$2\nu_{21} \quad e_u \times e_u = a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g}$$

$$2\nu_{10} \quad t_2 \times t_2 = a_1 + e + t_2$$

e) Ra in H_2O , IR in H_2O

f) IR fest in KBr

Tabelle 2 Fortsetzung

	$[\text{AsPh}_4]_2\text{Hg}(\text{CNO})_4^a$		$[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_7)_4]_2\text{Zn}(\text{CNO})_4^a$	
$\nu_{10} + \nu_2$	2311		2333	
$2\nu_{10}$	2272		2307	2308
ν_1	2139	2135	2146	
ν_2	1172	1169	1177	1176
ν_3	360	361		
ν_4	483		498	495
ν_5				
ν_6				
ν_7				
ν_8				
ν_9	2120	2118	2130	2128
ν_{10}	1141	1138	1154	1155
ν_{11}	462		475	475
ν_{12}	360			282
ν_{13}		244		220
ν_{14}				

1.2. Azido-Metallkomplexe

Die Chemie dieser Verbindung wurde wiederum von W. Beck und Mitarbeitern in der letzten Zeit eingehend untersucht⁷⁾. Die vermessenen komplexen Metallazide lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

a) Phosphinhaltige Komplexe

$\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(\text{N}_3)_2$, $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2(\text{N}_3)_2$, $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(\text{N}_3)_2$
und $\text{Hg}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(\text{N}_3)_2$

b) Homogene anionische Komplexe

$[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{N}_3)_4]$, $[\text{As}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]_2[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4]$,
 $[\text{As}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$, $[\text{As}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$,
 $[\text{As}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]$, $[\text{As}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$,
 $[\text{As}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]_2[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]$

Für die Komplexe sind unterschiedliche Strukturen zu erwarten. Es war nun von Interesse, ob mit Hilfe der Raman-Spektroskopie exakte Aussagen zu machen sind. Außerdem erschienen diese häufig tief gefärbten Verbindungen reizvoll im Hinblick auf den Resonanz-Raman-Effekt.

Bei der Aufnahme der Spektren machten die farbigen, energiereichen Verbindungen besondere Schwierigkeiten. Viele zersetzten sich rasch bei Bestrahlung, manche verpufften sofort beim Versuch, ein Festkörperspektrum aufzunehmen. Sie konnten nur in kleinsten Mengen gehandhabt und nur mit der längstwelligsten Laser-Linie vermessen werden. Meist gelang aber die Messung in Lösung. Die Qualität der Spektren war jedoch recht unterschiedlich. Bei einigen Verbindungen konnten nur wenige Banden identifiziert werden.

Ganz allgemein zeigte sich, daß weder die symmetrische noch die antisymmetrische $\nu(\text{N-N})$ Valenzschwingung im Raman-Effekt sehr intensiv ist; die $\nu_{\text{as}}(\text{N-N})$ Bande ist im Gegen-

satz zur Erwartung sogar intensiver, was dafür spricht, daß das Azidion im Komplex stark verändert wird.

Infolge des Resonanz-Raman-Effektes wird die $\nu(M-N)$ Valenzschwingung bei den gefärbten Verbindungen sehr intensiv, während normalerweise die Schwingungen des $P(C_6H_5)_3$ - Liganden bzw. des $[As(P(C_6H_5)_3)_4]^+$ - Kations die weitaus stärksten sind.

1.2.1. Phosphinhaltige Komplexe

Wie Tabelle (3) und Tabelle (4) lehren, lassen sich eine Reihe von charakteristischen Schwingungen der Verbindungen in engen Frequenzbereichen erkennen. Die Zuordnung deckt sich mit IR-spektroskopischen Untersuchungen an einer Anzahl anderer Azido-Metallverbindungen. Raman-Spektren wurden von organischen Quecksilber-Azido-Verbindungen¹⁶⁾, von homogenen Azido-Komplexen des Zinks und des Zinns aufgenommen¹⁷⁾; Komplexe der Übergangsmetalle wurden aber bisher nur selten untersucht.

a) Metall-Phosphor Valenzschwingungen im Bereich von 130 - 200 cm^{-1} .

In Trialkyl-Phosphin-Komplexen werden die M-P-Valenzschwingungen bei 350 cm^{-1} zugeordnet¹⁸⁾. In den hier untersuchten Triphenylphosphin-Komplexen liegen die M-P-Valenzschwingungen jedoch bei kleineren Wellenzahlen. So treten im freien $P(C_6H_5)_3$ unterhalb von 200 cm^{-1} keine polarisierten Banden mit meßbarer Intensität auf. Dies ist aber der Fall für

$Pt[P(C_6H_5)_3]_4$	166 cm^{-1}	
$Pt[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$	194 cm^{-1}	
$Pt[P(C_6H_5)_3]_2(N_3)_2$	178 cm^{-1}	
$Pd[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$	154 cm^{-1}	(im Spektrum der festen Substanzen)
$Pd[P(C_6H_5)_3]_2(N_3)_2$	148 cm^{-1} , 198 cm^{-1}	
$Hg[P(C_6H_5)_3]_2(N_3)_2$	135 cm^{-1}	

Andere polarisierte Banden, die man einer $\nu(M-P)$ Valenzschwingung zuordnen könnte, wurden nicht gefunden.

Tabelle 3

IR- und Raman-Spektren von phosphinhaltigen Azido-Metallkomplexen

Zuordnung	Pt(PPh ₃) ₂ (N ₃) ₂				Pt(PBu ₃) ₂ (N ₃) ₂ ^a	
	Ra		IR		Ra	IR
	fest	CH ₂ Cl ₂	KBr	CH ₂ Cl ₂	fest	KBr
ν (MP)	a ₁	174	178 p	179		
	b ₂					
ν (MN)	b ₂	362	362	377	362	366
	a ₁	389	397 p	396	381	380
ν (MPPh ₃)		549	549	550		
δ (NNN)		580	579			590
ν _s (NNN)	b ₂	1282	1280	1280	1292	1289
	a ₁	1326	1324	1332	1309	1342
ν _{as} (NNN)	b ₂	2040	2033		2045	2042
	a ₁	2053	2057 p	2052	2060	2060

a) Bu = C₄H₉

b) Zuordnung unsicher

c) Diese Frequenzen werden Schwingungen des cis-Isomeren zugeschrieben

Tabelle 3 Fortsetzung

Hg(PPh ₃) ₂ (N ₃) ₂						Pd(PPh ₃) ₂ (N ₃) ₂					
Ra		IR				Ra		IR			
fest	CH ₂ Cl ₂	KBr		CH ₂ Cl ₂		fest	CH ₂ Cl ₂	KBr		CH ₂ Cl ₂	
a ₁		135 p	134			a _g	155	148 p			
b ₂	193	191 dp				a ₁	200	198 p			c
b ₂						a _g	380	380 p			
a ₁	287					b _u			311	413	
	524	522 p	518	518			531	530 p		538	
			607				577		574	577	
			639				653		662		
(b ₂) ^b	1270		1266			b _u			1279		
a ₁	1318	1318 p	1316			a _g	1283				
(b ₂)	1332		1328	1327							
b ₂	2015	2016 dp	2010	2018		b _u			2034	2031	
a ₁	2026	2031 p	2028	2033		a _g	2046	2045 p			
			2032			a ₁	2046	2045 p		2045	c

Tabelle 4

IR- und Raman-Spektren von homogenen Azido-Metallkomplexen

Zuordnung	$[AsPh_4]Au(N_3)_4$					$[AsPh_4]_2Pd(N_3)_4$				
	Ra		IR			Ra		IR		
	fest	CH_2Cl_2	KBr	CH_2Cl_2		fest	CH_2Cl_2	KBr	CH_2Cl_2	
ν (MN)	b _g a _g e _u	403 413	402 414	dp p						
					427 428	383 382	p	395 402	394	
δ (NNN)					573 576			597		
ν_s (NNN)	e _u a _g	1259	1266	p	1250 1250			1284		
ν_{as} (NNN)	e _u a _g	2054	2057	p	2023 2033 2057 sh			2015 2054	2013 2052 2067 ^a	
	$[N(PPH_3)_2]_2Hg(N_3)_4$					$[AsPh_4]_2Pb(N_3)_6$				
						Ra in Aceton				
ν (MN)	t ₂ a ₁	331	328		322	a _{1g}	331	p		
δ (NNN)		644			641 641 650 649					
ν_s (NNN)	t ₂ a ₁	1273 1320	1265 1321		1268					
ν_{as} (NNN)	t ₂ a ₁	2013 2049			2010 2034	2025				
		2050			2050 sh					

a) Diese Frequenz wird einer Schwingung der azidverbrückten Verbindung zugeordnet.

Tabelle 4 Fortsetzung

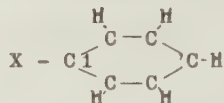
$[\text{AsPh}_4]_2 \text{UO}_2(\text{N}_3)_4$ ^b					$[\text{AsPh}_4]_2 \text{Pt}(\text{N}_3)_6$				
Ra		IR			Ra		IR		
fest	CH_2Cl_2	KBr	CH_2Cl_2		fest	CH_2Cl_2	KBr	CH_2Cl_2	
					t_{1u}	399		399	401
					e_g	403	405 dp		
					a_{1g}	416	419 p		
	628		628					574	578
e_u	1329		1325						
a_g	1342	1341 p	1341	1338					
e_u	2024	sh	2036		t_{1u}	2024		2020	2026
	2042		2042	2055	e_g	2041			
a_g	2084	2090 p	2050	2087	a_{1g}	2053		2059 sh	
	2090		2083						
$[\text{AsPh}_4]_2 \text{Pd}_2(\text{N}_3)_6$									
Ra/Aceton		IR/Nujol		CH_2Cl_2					
a_{1g}	(Brücke)	328	p		b) Die $\nu(0=U=0)$ Valenzschwingungen liegen bei folgenden Wellenzahlen: Ra $\nu_s(0=U=0)$ fest 809 in CH_2Cl_2 816 p IR $\nu_{as}(0=U=0)$ KBr 893 in CH_2Cl_2 897				
a_{1g}	(endst.)	414	p						
$b_{2u} + b_{3u}$		403		403					
		427							
				572					
b_{2u}		1271							
b_{3u}		1283							
a_{1g}	(endst.)	2025							
$b_{2u} + b_{3u}$		2000		2013					
		2033		2023					
a_{1g}	(Brücke)	2081	p						
b_{2u}		2060		2067					

- b) Metall-Stickstoff Valenzschwingungen im Bereich von 280 - 420 cm^{-1} .

Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den Spektren der entsprechenden Chlorverbindungen. Außerdem treten in diesem Bereich sowohl bei den phosphinhaltigen wie auch bei den homogenen Komplexen polarisierte Banden auf. Weiter spricht die hohe Intensität dieser Banden für die Zuordnung; das gilt besonders für die gefärbten Komplexe, bei denen gerade diese Banden den Resonanz-Raman-Effekt zeigen (Vergl. Kapitel C.2).

- c) Vom Zentralatom abhängige Valenzschwingungen des $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ - Gerüsts im Bereich von 520 - 550 cm^{-1} .

In den Spektren einfach substituierter Benzolderivate



kann man keine Bande einer $\nu(\text{X}-\text{C}_1)$ Valenzschwingung zuordnen, vielmehr ergibt sich, daß drei Valenzschwingungen des Phenylkerns von den Substituenten besonders stark beeinflusst werden¹⁹⁾.

Um eine ähnliche $\text{P}(\text{Ph})_3$ - Schwingung handelt es sich hier. Wie Tabelle (3) zeigt, ist die in diesem Bereich auftretende Bande charakteristisch für die Triphenylphosphin-Gruppe, ihre Frequenz wird aber bestimmt durch das jeweilige Zentralmetallatom des Komplexes. Die Banden sind stark polarisiert und zeigen den Resonanz-Raman-Effekt. Im Spektrum des $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}_2$ existiert keine Bande in diesem Bereich, und sogar im Spektrum des $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9)]_2\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{CN})_3$ mit einem "gemischten" Phosphin wird keine Bande gefunden.

- d) δ (N-N-N) Deformationsschwingungen im Bereich von 570 - 670 cm^{-1} .

Die Deformationsschwingungen sind im Raman-Effekt nur intensitätsschwach. Wenn sie auftreten, können sie nur mit Hilfe der IR-Spektren identifiziert werden. Bei der Zuordnung wurde in den meisten Fällen auf frühere Arbeiten zurückgegriffen⁷⁾.

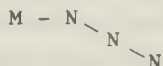
- e) ν_s (N-N-N) Valenzschwingungen im Bereich von 1260 - 1340 cm^{-1} .

In diesem Bereich treten auch zahlreiche nicht lage- und intensitätskonstante Banden des Triphenylphosphins auf. Die Zuordnung ist daher nicht immer eindeutig. Gesichert ist sie nur beim $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(\text{N}_3)_2$, da hier die mit ^{15}N markierte Verbindung zur Verfügung stand.

- f) ν_{as} (N-N-N) Valenzschwingungen im Bereich von 2010 - 2090 cm^{-1} .

Hier ist die Zuordnung völlig eindeutig, da bei so hohen Wellenzahlen keine anderen Schwingungen auftreten können.

Aus Röntgenstrukturuntersuchungen ist bekannt²⁰⁾, daß die Gruppierung M-N-N-N nicht wie bei Fulminato-Komplexen linear, sondern gewinkelt gebaut ist:



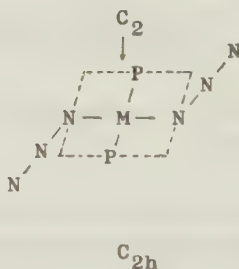
Liegen nur mehrere Azidgruppen in einer Ebene, z.B. in Pd und Pt(II)-Komplexen



so können die Azidgruppen aus der Ebene, die von dem Gerüst ML_2N_2 gebildet wird, herausragen. Dadurch kann es zu Symmetrierniedrigungen kommen. Wie sich zeigen läßt, können diese Abweichungen von der Idealsymmetrie nicht sehr groß sein.

1.2.1.1. Planare Diazido-bis(Phosphin)-Komplexe von Pt und Pd.

Platin(II) und Palladium(II) bilden stets quadratisch-planare Komplexe, die als cis-(Punktgruppe C_{2v}), trans-Isomere (Punktgruppe C_{2h}) oder als Gemisch von beiden auftreten können. Der Ligand $P(C_6H_5)_3$ wird als Punktmasse betrachtet.



Ein Blick auf Tabelle (3) zeigt, daß die identifizierten Banden von $Pt[P(C_6H_5)_3]_2(N_3)_2$ und $Pt[P(C_4H_9)_3]_2(N_3)_2$ im IR- und Raman-Spektrum übereinstimmen, und zwar sowohl in gelöstem als auch in festem Zustand. Daraus ergibt sich, daß beide Komplexe in der cis-Konfiguration vorliegen. Dieses Ergebnis wird durch Dipolmoment- und ^{31}P -Kernresonanzmessungen eindeutig bestätigt²¹⁾. Die für das Gerüst $P_2M(N_3)_2$ zu erwartenden 21 Normalschwingungen verteilen sich wie folgt auf die Symmetrierassen der Punktgruppe C_{2v} .

$$\Gamma = 8a_1(IR + Ra) + 3a_2(Ra) + 3b_1(IR + Ra) + 7b_2(IR + Ra)$$

Je eine Schwingung der Rassen a_1 und b_1 sind den $\nu_{as}(N-N-N)$, $\nu_s(N-N-N)$, $\nu(M-N)$ und $\nu(M-P)$ Valenzschwingungen, sowie $\delta(N-N-N)$ und $\delta(M-N-N)$ Deformationsschwingungen zuzuordnen. Für die Deformationsschwingungen $\bar{\nu}(N-N-N)$ und $\bar{\nu}(M-N-N)$ kommen je eine Schwingung der Rasse a_2 und b_1 in Frage. Die noch fehlenden Deformationsschwingungen der Rassen a_1 , a_2 , b_1 und b_2 sind Schwingungen des Gerüsts P_2MN_2 .

Bis auf die Valenzschwingungen $\nu(M-P)$ der Rasse b_2 , die allerdings mit der $\nu(M-P)$ der Rasse a_1 zusammenfallen könnte, sind alle Valenzschwingungen zugeordnet. Von den Deformationsschwingungen läßt sich nur eine, die $\delta(N-N-N)$ oder $\tau(M-N-N)$ identifizieren. Die Zuordnung zu einer Rasse ist nicht möglich, da die Intensität für Depolarisationsgradmessungen nicht ausreicht. Die Deformationsschwingungen δ und $\tau(M-N-N)$ und die des P_2MN_2 -Gerüsts liegen sicherlich unterhalb von 150 cm^{-1} . Sie können im Raman-Spektrum nicht erkannt werden, da im Spektrum der festen Substanzen in diesem Bereich auch Gitterschwingungen auftreten, in Lösung ist die Streuung der Laser-Linie so groß, daß keine Schwingungen mehr beobachtet werden können.

Bei der festen planaren Palladium(II)-Verbindung, $Pd[P(C_6H_5)_3]_2(N_3)_2$, ist das Alternativverbot erfüllt (Tabelle (3)). $Pd[P(C_6H_5)_3]_2(N_3)_2$ liegt daher in festem Zustand in der trans-Konfiguration vor und muß zu einer Punktgruppe gehören, die ein Symmetriezentrum als Symmetrieelement enthält. Es kommt also D_{2h} und C_{2h} in Frage. Die Spektren lassen beide Punktgruppen zu, wegen der Winkelung der Azidgruppen ist jedoch D_{2h} auszuschließen.

Für C_{2h} gilt:

$$\Gamma = 6a_g(Ra) + 3b_g(Ra) + 4a_u(IR) + 8b_u(IR)$$

Je eine Schwingung der Rassen a_g und b_u fallen auf $\nu_{as}(N-N-N)$, $\nu_s(N-N-N)$, $\nu(M-N)$, $\nu(M-P)$, $\delta(N-N-N)$ und $\delta(M-N-N)$;

je eine Schwingung der Rassen b_g und a_u auf $\bar{\pi}$ (N-N-N) und $\bar{\pi}$ (M-N-N), Weitere fünf Deformationsschwingungen des Gerüstes P_2MN_2 verteilen sich auf b_g , a_u und b_u .

Die Valenzschwingungen lassen sich wieder leicht zuordnen. In den Bereich der ν (M-P) Valenzschwingung fallen zwei polarisierte Banden, bei 148 cm^{-1} eine relativ starke Bande, bei 198 cm^{-1} eine schwächere. Bei ähnlichen Frequenzen erscheinen auch im Pulverspektrum von $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ zwei Banden (154 und 203 cm^{-1}). Das PPh_3 hat nur bei 200 cm^{-1} schwächere depolarisierte Banden, so daß die Bande bei 154 cm^{-1} einer ν (Pd-P) Valenzschwingung zuzuordnen ist. Ihr Depolarisationsgrad ließ sich nicht bestimmen, da die Konzentration der Lösung nicht ausreichte. Auf den Azidokomplex übertragen, ist der Bande bei 148 cm^{-1} die ν (Pd-P) Valenzschwingung zuzuschreiben. Wie auch aus der Anzahl und Lage der Banden der $\nu_{as}(N_3)$ Valenzschwingungen hervorgeht, liegt in Lösung ein Gemisch von cis- und trans-Isomeren des Komplexes vor. Die zweite schwächere Bande bei 198 cm^{-1} wird der ν (Pd-P) Schwingung des cis-Isomeren zugeordnet. Die Bande ist polarisiert, ihr Depolarisationsgrad, $\rho_s \approx 1/3$, läßt aber die Annahme zu, daß die ν (Pd-P) Valenzschwingung des cis-Isomeren mit einer depolarisierten Bande einer inneren Schwingung des PPh_3 zusammenfällt. Diese Bande erscheint nämlich schwach auch im Pulverspektrum des reinen trans-Isomeren.

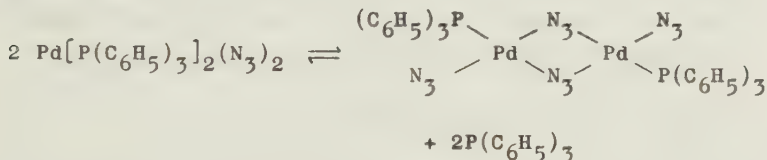
In einer Methylenchlorid-Lösung von $Pd[P(C_6H_5)_3]_2(N_3)_2$ werden im IR-Spektrum drei $\nu_{as}(N-N-N)$ gefunden; im Raman-Spektrum deckt sich die intensive Bande bei 2045 cm^{-1} mit einer IR-Absorption. Diese Beobachtung läßt darauf schließen, daß in Lösung ein Gemisch von cis- und trans-Isomeren vorliegt. Im Raman-Spektrum fallen die beiden Schwingungen aus der totalsymmetrischen Rasse von cis- und trans-Isomeren zusammen, die zweite $\nu_{as}(N-N-N)$ der Rasse b_2 des cis-Komplexes kann nicht beobachtet werden. Der Hinweis für das Auftreten von cis- und trans-Isomeren wurde bereits früher aus kine-

tischen Untersuchungen der Reaktion



gefunden, wobei der cis-Komplex schneller zu Isocyanat reagiert als das trans-Isomere. Die Zuordnung der Banden deckt sich mit den Ergebnissen dieser Arbeit²²⁾.

Außerdem tritt im IR-Spektrum der schon der 6470.89 Å - Laser-Linie ausgesetzten Lösung eine neue Bande bei 2068 cm⁻¹ auf, die dem Azid-verbrückten Komplex zuzuschreiben ist.



Eine nicht zugeordnete polarisierte Bande tritt bei 431 cm⁻¹ im Spektrum der Lösung auf. Bei Verwendung der roten Laser-Linie beträgt das Intensitätsverhältnis zu der Bande bei 380 cm⁻¹ 1:5, bei der gelben Linie 1:4 und bei der grünen Linie 1:2. Das Intensitätsverhältnis der Bande bei 530 cm⁻¹ zu der bei 380 cm⁻¹ bleibt nahezu konstant. Es könnte sich daher um einen Resonanz-Fall (C.2.) handeln. Wahrscheinlicher ist aber die Zuordnung der Bande zu einer ν(Pd-N) Valenzschwingung des cis-Isomeren oder des verbrückten Komplexes. Die Konzentration beider Verbindungen konnte durch Einwirkung der energiereicheren Strahlung der gelben und grünen Laser-Linie ansteigen.

1.2.1.2. Diazido-bis(Phosphin)-Komplex vom Quecksilber

Für vierfach koordinerte Quecksilber-Komplexe ist eine tetraedrische Anordnung der Liganden zu erwarten. Das bestätigt der Vergleich von IR- und Raman-Spektren. Die Zuordnung der Banden ist analog wie bei der Platin-Verbindung cis-Pt[P(C₆H₅)₃]₂(N₃)₂, da der Komplex der gleichen Punktgruppe angehört. Nur eine Unterscheidung von δ- und π(N₃) Deformationsschwingungen ist nicht möglich.

1.2.2. Anionische homogene Azidokomplexe

Mit Ausnahme der Zuordnung der ν (M-P) Valenzschwingung gelten auch für die homogenen Komplexe die gleichen Wellenzahlbereiche für ihre charakteristischen Schwingungen.

1.2.2.1. Tetraazidokomplexe

Wie unter 1.2.1.1. und 1.2.1.2. beschrieben, kann davon ausgegangen werden, daß Quecksilber-Komplexe tetraedrisch und daß das Zentralatom in den Komplexen vom Palladium(II), Gold(III) und auch vom UO_2^{2+} von vier Azid-Liganden quadratisch-planar umgeben ist.

1.2.2.1.1. $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{N}]_2\text{Hg}(\text{N}_3)_4$

Unter der Annahme, daß das Anion $\text{Hg}(\text{N}_3)_4^{2-}$ annähernd die Symmetrie der Punktgruppe T_d besitzt, sind folgende Schwingungen erlaubt:

$$\Gamma = 3a_1(\text{Ra}) + 3e(\text{Ra}) + 6t_2(\text{IR} + \text{Ra})$$

Die charakteristischen Schwingungen können wie folgt diesen Rassen zugeordnet werden:

Je eine Schwingung der Rasse a_1 und eine der Rasse t_2 für $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$, $\nu_{\text{s}}(\text{N-N-N})$ und $\nu(\text{M-N})$;

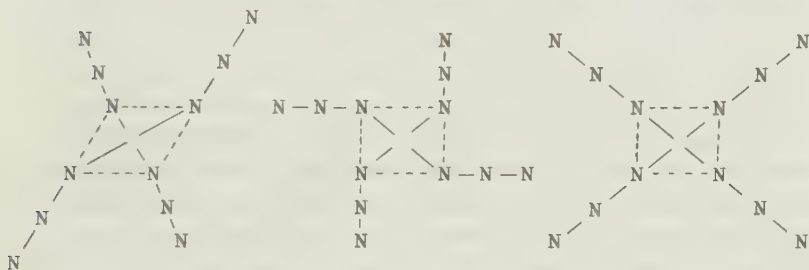
je eine der Rasse e und eine der Rasse t_2 für $\delta(\text{N-N-N})$ und $\delta(\text{M-N-N})$,

je eine der Rasse e und eine der Rasse t_2 für $\delta(\text{N-M-N})$.

Wieder können nur die Valenzschwingungen eindeutig bestimmt werden. Daß im IR-Spektrum der Lösung des Komplexes in Methylenchlorid auch die eigentlich nur im Raman-Effekt erlaubte Valenzschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$ der Rasse a_1 als Schulter auftritt, spricht dafür, daß die angenommene T_d -Symmetrie tatsächlich durch die gewinkelten M-N_3 -Gruppen erniedrigt wird.

1.2.2.1.2. $[\text{As}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$

Wie Tabelle (4) zeigt, gilt das Alternativverbot. Als Punktgruppen je nach Lage der gewinkelten Azidgruppen zueinander mit Symmetriezentrum kommen in Frage C_i , D_{4h} und C_{4h} . Zur Entscheidung können die erlaubten und beobachteten Valenzschwingungen $\nu(\text{N-N-N})$ und $\nu(\text{M-N})$ herangezogen werden. In den drei Punktgruppen sind folgende Schwingungen zu erwarten:



$$C_i: 2a_g + 2b_u \quad C_{4h}: a_g + b_g + e_u \quad D_{4h}: a_{1g} + b_{1g} + e_u$$

Die Punktgruppe C_i kann ausgeschlossen werden, da immer nur eine polarisierte Bande gefunden wurde. Zwischen D_{4h} und C_{4h} läßt sich spektroskopisch nicht unterscheiden, berücksichtigt man jedoch, daß die Azidgruppe gewinkelt ist, bleibt nur C_{4h} übrig. Wieder erscheint im IR-Spektrum des in Methylenchlorid gelösten Komplexes die Bande (als Schulter allerdings nur) einer eigentlich verbotenen Schwingung, nämlich die $\nu_{as}(\text{N-N-N})$ der Rasse a_g . Die Symmetrie der Punktgruppe C_{4h} wird also wieder nicht ganz eingehalten. Bei den Banden der $\nu(\text{M-N})$ Schwingungen sind die Auswahlregeln dagegen exakt erfüllt.

1.2.2.1.3. $[\text{As}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]_2\text{UO}_2(\text{N}_3)_4$

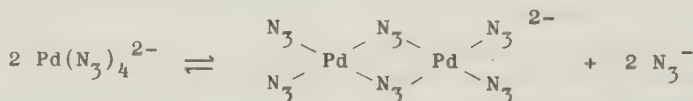
In allen Uranylkomplexen liegt eine lineare $\text{O} = \text{U} = \text{O}$ -Gruppierung vor. Die Azidbanden dieser Verbindung werden analog

wie beim $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ zugeordnet. Bemerkenswert ist hier, daß die symmetrische $\nu(\text{O-U-O})$ Valenzschwingung den Resonanz-Raman-Effekt zeigt, während die $\nu(\text{U-N})$ Valenzschwingung so intensitätsschwach ist, daß sie nicht identifiziert werden kann. Das spricht dafür, daß das Azidion nur sehr schwach koordiniert ist und die Metall-Azidbindung hier stark ionischen Charakter besitzt. Trotzdem muß das Azidion Einfluß auf die Elektronenstruktur der Uranylgruppe haben, da der entsprechende Tetrachloro-Komplex keinen Resonanz-Raman-Effekt zeigt (Abb.11 u. 12)

1.2.2.1.4. $[\text{As}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_4$

Diese Verbindung ist so intensiv gefärbt, daß das Raman-Spektrum sehr dürftig ist. Nur die $\nu(\text{M-N})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ Valenzschwingungen lassen sich identifizieren. Außerdem ist die Verbindung auch in Lösung unter der Einwirkung des intensiven Laser-Strahls nicht stabil. Das Auftreten von Banden bei 412 cm^{-1} und 323 cm^{-1} spricht für die Bildung des dimeren Komplexes $\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6^{2-}$.

Auch unter Ausschluß von Licht lagert sich der monomere Tetraazidokomplex gemäß



in die dimere, azidverbrückte Verbindung um.

Wegen der Unbeständigkeit und der unvollständigen Daten kann das Raman-Spektrum zur Strukturaufklärung nicht beitragen. Da das IR-Spektrum aber ganz dem des $\text{Au}(\text{N}_3)_4^-$ entspricht, dürfte die gleiche planare Struktur vorliegen.

1.2.2.2. Hexaazido-Komplexe

1.2.2.2.1. $[\text{As}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]_2\text{Pt}(\text{N}_3)_6$

IR- und Raman-Spektren sprechen dafür, daß, wie zu erwarten ist, das Platin oktaedrisch von Azid-Liganden umgeben ist und die Winklung der Azidgruppen sich kaum bemerkbar macht. In Lösung wird nämlich im IR-Spektrum jeweils nur eine starke Bande für $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$, $\nu_{\text{s}}(\text{N-N-N})$ und $\nu(\text{M-N})$ gefunden, wie für die Punktgruppe O_h zu erwarten ist. Im Raman-Spektrum der Lösung sind nur die Banden, die den $\nu(\text{M-N})$ Schwingungen zugeordnet werden, zu sehen; keine ist mit der Bande im IR-Spektrum identisch. Aber auch das Spektrum der festen Substanz spricht für diese Zuordnung. Die Banden, die im Raman-Effekt verboten sind, haben nur sehr geringe Intensität.

1.2.2.2.2. $[\text{As}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]_2\text{Pb}(\text{N}_3)_6$

Diese Substanz verpufft im Laser-Strahl sofort und konnte nur in Lösung vermessen werden. Die Aufnahme des Spektrums war äußerst schwierig, da die tief gefärbte Lösung den größten Teil der Streustrahlung absorbierte. Es wurden nur zwei Banden gefunden. Die eine, bei 1000 cm^{-1} , wird einer Schwingung des Phenylkerns, die andere bei 331 cm^{-1} , wird der $\nu(\text{M-N})$ Valenzschwingung der Rasse a_{1g} zugeordnet.

1.2.2.2.3. $[\text{As}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]_2\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6$

Die Struktur dieser Verbindung wurde von W.P.Fehlhammer röntgenographisch bestimmt¹⁸⁾. Sie hat angenähert D_{2h} -Symmetrie. Das Raman-Spektrum hat wieder keine besondere Aussagekraft, da die Lösung sehr tief gefärbt ist. Die gefundenen Banden können aber gut mit der Annahme von D_{2h} -Symmetrie zugeordnet werden.

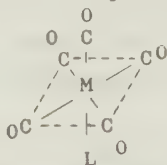
1.3. Pentacarbonyl-Metall-Derivate von Chrom, Molybdän und Wolfram

Als Beispiele aus dieser Verbindungsklasse wurden anionische Pentacarbonyl-Komplexe des Typs $[M(CO)_5X]^-$ ($M = Cr, Mo$ und W ; $X =$ Phthalimid, Succinimid, Saccharin und Jodid) sowie $W(CO)_5HN(C_2H_5)_2$ vermessen. Die anionischen Komplexe lagen als Tetraäthylammonium-Salze vor.

Die Verbindungen lassen sich durch Reaktion der Hexacarbonyl mit den Natrium- oder Kalium-Salzen der Liganden in inerten Lösungsmitteln thermisch durch Erwärmen auf ca. $100^\circ C$ oder photochemisch durch Bestrahlen mit einer Quecksilberhochdrucklampe bei $40^\circ C$ darstellen²⁴).

Die schwach gelben Substanzen wurden in Methylenchlorid vermessen; in festem Zustand trat bei einigen Zersetzung ein. Die Komplexe von Chrom und Molybdän waren nur unter Stickstoff zu handhaben.

Wie bei zahlreichen anderen Metallcarbonyl-Derivaten lassen sich auch bei den hier behandelten Verbindungen des Typs $M(CO)_5L$ die Schwingungsspektren ohne Berücksichtigung der Symmetrie des Liganden L , in unserem Fall mit C_{4v} - Symmetrie interpretieren.



Die 30 Normalschwingungen für das Molekül $M(CO)_5L$ verteilen sich auf die Symmetrierassen der Punktgruppe C_{4v} :

$$\Gamma = 7a_1(IR+Ra) + 1a_2(ia) + 4b_1(Ra) + 2b_2(Ra) + 8e(IR+Ra)$$

Es sind also 21 Banden im Raman-Spektrum und 15 Banden im IR-Spektrum zu erwarten.

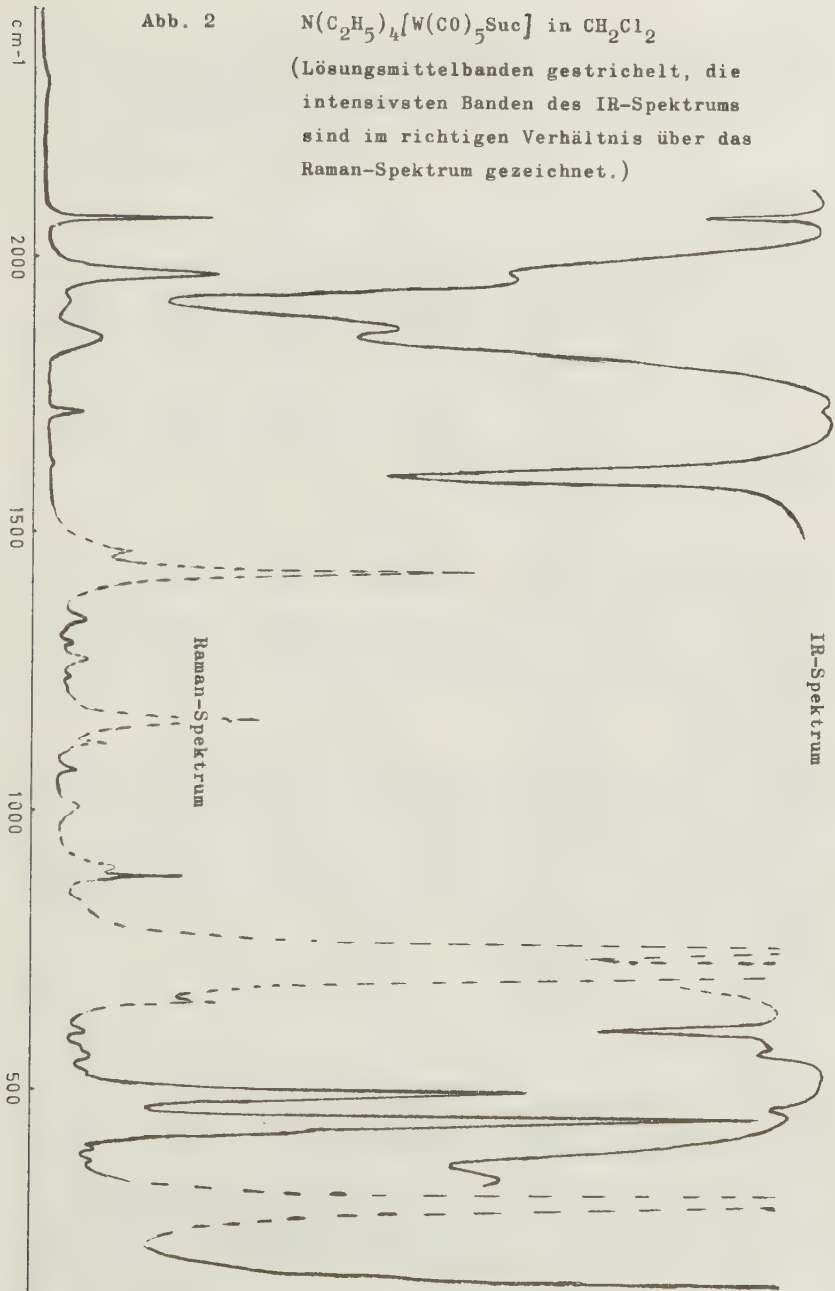


Tabelle 5 a

IR- und Raman-Spektren vom Pentacarbonyl-Metallderivaten

N Cr(CO) ₅ Pht ^{a, b}				N W(CO) ₅ Pht				N Mo(CO) ₅ Pht ^d		N W(CO) ₅ Suc ^c	
Zuordnung											
ν ₁	a ₁	IR+Ra	ν (CO _{eq}) ^h	2055	p	2064	p	2061		2059	
ν ₂	a ₁		ν (CO _{ax})	1853	p	1851	p	1848		1843	
ν ₃	a ₁		δ (MCO)								
ν ₄	a ₁		ν (MC _{ax})	496	p	470	p	483		483	
ν ₅	a ₁		ν (MC _{eq})	384	p	410	p	435		434	
ν ₆	a ₁		ν (ML)								
ν ₇	a ₁		δ (CMC, L)								
ν ₈	a ₁	ia	δ (MCO)								
ν ₉	b ₁	Ra	ν (CO)	1965	dp	1971	dp	1961		1958	
ν ₁₀	b ₁		δ (MCO)								
ν ₁₁	b ₁		ν (MC)	398	dp	400	dp	428		427	
ν ₁₂	b ₁		δ (CMC, L)								
ν ₁₃	b ₂	Ra	δ (MCO)								
ν ₁₄	b ₂		δ (CMC, L)								
ν ₁₅	e	IR+Ra	ν (CO)	1916	dp	1919	dp	1910		1909	
ν ₁₆	e		δ (MCO)			610					
ν ₁₇	e		δ (MCO)	660		603		593		597	
ν ₁₈	e		δ (MCO)	559		541		553		553	
ν ₁₉	e		ν (MC)			368		366		369	
ν ₂₀	e		δ (CMC, L)								
ν ₂₁	e		δ (CMC, L)								
ν ₂₂	e		δ (CMC, L)								
Ligand											
ν ₁	a ₁	IR+Ra	ν _s (CO)	1721	p	1721	p	1726		1710	
ν ₂	b ₁	IR+Ra	ν _{as} (CO)	1636	dp	1637		1637		1616	

a) Für alle Verbindungen: Ra und IR in CH_2Cl_2 , $N = [N(C_2H_5)_4]^+$

b) Pht = Phthalimid

c) Suc = Succinimid

d) ν_{16} bis ν_{19} nur fest vermessen

Tabelle 5 a Fortsetzung

Tabelle 5 b

N W(CO) ₅ Sacc ^e NH ₄ Et ₂ W(CO) ₅ ^f				N(C ₂ H ₇) ₄ W(CO) ₅ Suc ^g			
N W(CO) ₅ J				Ra	IR	Ra	IR
				fest	KBr	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂
γ ₁	2067	2063	2071	2059 st	2057 w	2059 p st	2059 w
γ ₂	1861	1853	1891	1833 m	1838	1843 p m	1844 m
γ ₃				1852 m	1847 m		
γ ₄	484	492	478		1883		
γ ₅	434	435	431	483 st		483 p st	
γ ₆				432 st	431 vw	434 p st	
γ ₇							
γ ₈							
γ ₉	1969	1968	1971	1957 st	1952 sh	1958 dp st	1958 sh
γ ₁₀	427	429	425				
γ ₁₁	427	429	425			427 dp w	
γ ₁₂							
γ ₁₃							
γ ₁₄							
γ ₁₅	1919			1927 vw	1925 st	1909 vw	1909 st
γ ₁₆		598		1936			
γ ₁₇	599	584		598 vw	596 st	598 dp vw	597 st
γ ₁₈	553	560		552 vw	549 m	554 dp vw	553 m
γ ₁₉	363	367		367 vw	365	368 st	369 st
γ ₂₀					368		
γ ₂₁							
γ ₂₂							
γ ₁	1663			1710 m	1706 w	1710 p m	1708 w
γ ₂					1623 st	1616	1616 st

e) Sacc = Sacharin

f) Et = C₂H₅

g) st = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach

h) eq = äquatorial, ax = axial,

Abb. 3 $N(C_2H_5)_4 W(CO)_5 Suc$
in CH_2Cl_2

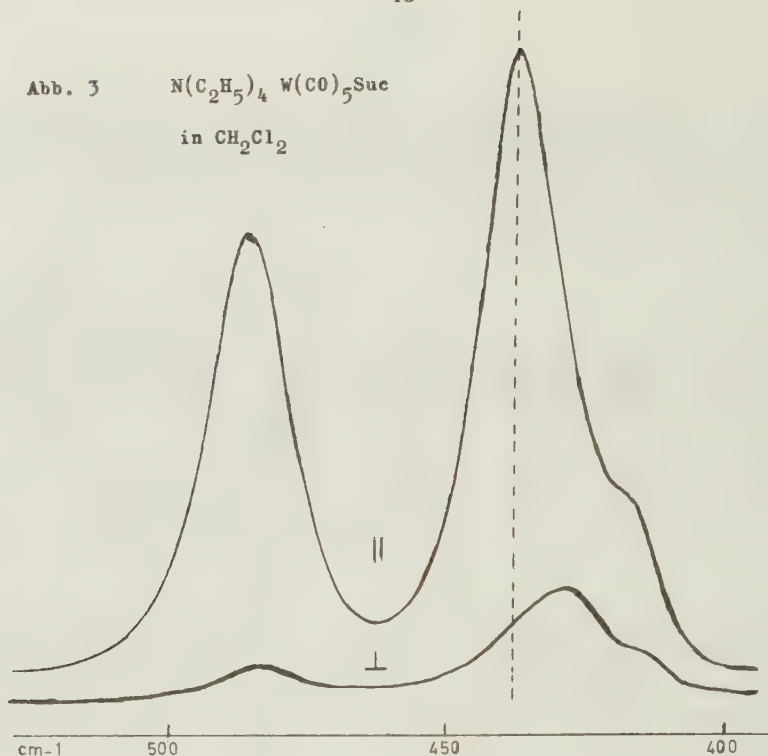


Tabelle 6

Zusammenstellung der zur totalsymmetrischen Rasse gehörenden Valenzschwingungen $\nu(CO)$ und $\nu(MC)$, die der axialen bzw. den äquatorialen Carbonylgruppen zugeschrieben werden

Zuordnung	$\nu(CO_{ax})$	$\nu(MC_{ax})$	$\nu(CO_{eq})$	$\nu(MC_{eq})$
$NEt_4 Cr(CO)_5 Pht^a$	1853	496	2055	384
$NEt_4 Mo(CO)_5 Pht$	1851	470	2064	410
$NEt_4 W(CO)_5 Pht$	1848	483	2060	435
$NEt_4 W(CO)_5 J$	1853	492	2063	435
$NEt_4 W(CO)_5 Sacc$	1861	484	2067	434
$NEt_4 W(CO)_5 Pht$	1848	483	2060	435
$NEt_4 W(CO)_5 Suc$	1843	483	2059	434
$NHET_2 W(CO)_5$	1891	478	2071	431

a) Abkürzungen wie in Tabelle 5

Die Zuordnung der vier Ra-aktiven ν (C-O) Valenzschwingungen bei 2000 cm^{-1} ($2a_1 + b_1 + e$) ist nicht problematisch. Dafür existieren in der Literatur schon genug Beispiele²⁵⁾. Unsere Ergebnisse decken sich damit vollständig. (Tabelle (5a)). Schwieriger ist die Zuordnung der Deformationsschwingungen δ (M-C-O) und der Valenzschwingungen ν (M-C). Auffallend ist vor allem der Unterschied zwischen IR- und Raman-Spektren. Im IR-Spektrum sind die Banden im Bereich von $500 - 650\text{ cm}^{-1}$ sehr intensiv, während im Raman-Spektrum im Bereich von $400 - 500\text{ cm}^{-1}$ starke Banden auftreten. (Vergl. Abb.2) Diese Banden zeigen zusätzlich noch den Resonanz-Raman-Effekt, der im nächsten Kapitel diskutiert wird. Im Vorgriff darauf werden die im Raman-Effekt intensiven Banden den Valenzschwingungen, die zwischen 500 und 650 cm^{-1} liegenden den Deformationsschwingungen zugeordnet.

Für die ν (M-C) Valenzschwingungen sind im Raman-Effekt genauso wie für die ν (C-O) Valenzschwingungen zwei Schwingungen der Rasse a_1 , eine der Rasse b_1 , und eine e-Schwingung erlaubt. Mit Ausnahme der b_1 -Schwingung sind sie auch IR-aktiv.

Depolarisationsgradmessungen ergeben nun, daß beide intensiven Banden stark polarisiert sind; weiter zeigt sich, daß unter der längerwelligen Bande noch eine viel schwächere depolarisierte Bande liegt (Abb.3). Eine vierte recht intensive Absorption erscheint im IR-Spektrum unterhalb von 400 cm^{-1} . Diese Bande tritt im Raman-Effekt nur sehr schwach auf und ist nur in den Spektren der fest vermessenen Substanzen zu sehen. Diese Bande wird der e-Schwingung zugeschrieben. Diese Intensitätsverhältnisse entsprechen denen der ν (C-O) Valenzschwingungen. Schließlich ist noch zu entscheiden, welche der beiden polarisierten Banden der axialen oder der äquatorialen ν (M-C) Valenzschwingung zuzuordnen ist. Dazu ist Tabelle (6) hilfreich. In dem Maße, wie die Metall - Kohlenstoff-Bindung verstärkt wird, sollte die ν (C-O) Valenz-

schwingungen geschwächt werden. Liganden-Effekte wirken sich auf die zum Liganden trans-stehende axiale Carboxylgruppe am stärksten aus. Das zeigt sich sehr anschaulich an den verschiedenen Wolfram-Carbonyl-Komplexen. Die Bande bei 434 cm^{-1} bleibt konstant, während die andere mit Variationen des Liganden L im Bereich von 478 cm^{-1} - 492 cm^{-1} wandert und deshalb der axialen $\nu(\text{M-C})$ Valenzschwingung zugeschrieben wird. Bei gleichem Liganden wird die Lage der $\nu(\text{M-C})$ Valenzschwingung stark vom Zentralatom beeinflusst. Diese Einflüsse machen sich bei den $\nu(\text{C-O})$ Valenzschwingungen weitaus weniger bemerkbar.

Die Zuordnung der Deformationsschwingungen ist nicht so klar, da in dem gleichen Bereich sehr intensive Liganden liegen. Diese Liganden-Banden sind aber sehr lagekonstant, so daß jeweils zwei Deformationsschwingungen mit Sicherheit ermittelt werden können. Da sie auch im Raman-Spektrum (mit sehr geringer Intensität) auftreten und nicht polarisiert sind, können sie nur der Symmetrierasse e angehören. Die jeweils bei höheren Wellenzahlen liegende Bande ist verhältnismäßig breit und in einigen Fällen unsymmetrisch. Das legt den Schluß nahe, daß 2 Deformationsschwingungen sehr dicht zusammenliegen.

In Tabelle (5b) werden IR- und Raman-Spektren der Verbindung $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NC}_4\text{O}_2\text{H}_4]$ gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der in beiden Spektren intensiven Banden ist sehr gut. Differenzen in den Wellenzahlen der IR- und Raman-Banden treten - wie auch bei anderen Komplexen - dann auf, wenn sich die Intensitäten der Banden in IR- und Raman-Effekt stark unterscheiden. In Tabelle (5a) wurden dann jeweils die Frequenz-Werte der Spektren aufgenommen, die für die betreffenden Banden eine höhere Intensität zeigten und deshalb exakter ausgewertet werden konnten.

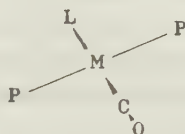
1.4. Planare Komplexe des Iridiums(I) und des Rhodiums(I) des Typs $M(PPh_3)_2COX$ (Vaska-Typ)

Hier wurden die Spektren von $Ir(PPh_3)_2CO Cl$,
 $Ir(PPh_3)_2CO NC_4O_2H_4$, $Ir(PPh_3)_2CO C(CN)_3$, $Rh(PPh_3)_2CO Cl$
und $Rh(PPh_3)_2CO C(CN)_3$ aufgenommen.

Ein strukturelles Problem, das durch die Kenntnis des Raman-Spektrums zu lösen war, tritt nur bei den Tricyanomethaniden auf. Bei den übrigen Verbindungen interessiert nur die Zuordnung der $\nu(M-C)$ Valenzschwingung, die mit Hilfe des Raman-Spektrums leichter zu treffen ist.

Da die Substanzen alle gelb gefärbt sind, war es nicht überraschend, daß wieder der Resonanz-Raman-Effekt auftrat.

Alle Komplexe gehören zur Punktgruppe C_{2v} ; alle erlaubten Schwingungen sind daher IR- und Raman aktiv. (Die Koinzidenz der Raman- und IR-Schwingungen ist tatsächlich exakt erfüllt.)



Die 12 Normalschwingungen verteilen sich in der Punktgruppe C_{2v} folgendermaßen auf die Symmetrierassen:

$$\Gamma = 5a_1 + 4b_1 + 3b_2$$

Das ergibt für die charakteristischen Schwingungen folgende Aufteilung:

je eine Schwingung der Rasse a_1 für $\nu(C-O)$, $\nu(M-C)$, $\nu(M-L)$;

je eine Schwingung der Rassen a_1 und b_1 für $\nu(M-P)$;

je eine der Rasse b_1 für $\delta(M-C-O)$;

je eine der Rasse b_2 für $\delta(M-C-O)$ und für das Gerüst P_2MCL
bleiben dann noch fünf Deformationsschwingungen der Rassen a_1 , b_1 und b_2 .

Tabelle 7

IR- und Raman-Spektren der Verbindungen vom Vaska-Typ

			Ir(PPh ₃) ₂ CO Cl	Ir(PPh ₃) ₂ CO Suc	Rh(PPh ₃) ₂ CO C(CN)			
			Rh(PPh ₃) ₂ CO Cl	Ir(PPh ₃) ₂ CO C(CN) ₃				
Zuordnung								
			d	a	a	a	b	b
ν ₁	a ₁	IR+Ra	ν(CO)	1954	1965	1972	1990	
ν ₂	a ₁		ν(MC) ^c	574	551	562	559	540
ν ₃	a ₁		ν(ML)	318	314	283		
ν ₄	a ₁		ν(MP)	166	157	169	164	166
ν ₅	a ₁		δ(PMP)					
ν ₆	b ₁		δ(MCO)	541	531	538	537	524
ν ₇	b ₁		ν(MP)					
ν ₈	b ₁							
ν ₉	b ₁							
ν ₁₀	b ₂		τ̄(MCO)	605	576	614	598	574
ν ₁₁	b ₂		τ̄(PMP)					
ν ₁₂	b ₂							

a) Ra fest, IR in KBr

b) Ra und IR in CHCl₃

c) Valenzschwingung zwischen Metall und Carbonylgruppe

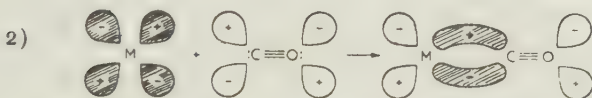
d), L bedeutet: Cl, Suc (Succinimid), C(CN)₃

Bis auf diese Deformationsschwingungen konnten alle Schwingungen zugeordnet werden (Tabelle 7). Die $\nu(\text{M-C(O)})$ Valenzschwingung zeigt jeweils den Resonanz-Raman-Effekt.

Die Zuordnung der $\nu(\text{M-C(O)})$ Schwingung ist nicht ganz unproblematisch. Zur Bestätigung wurde versucht, ein Spektrum von dem entsprechenden Stickstoffkomplex, Ir(PPh₃)₂N₂ Cl, zu erhalten. Diese Verbindung war im Laser-Strahl aber so instabil, daß der Versuch nicht gelang. Zur zweifelsfreien Zuordnung

soll noch die mit ^{13}C markierte Vaska-Verbindung vermessen werden. Soweit sprechen die folgenden Argumente für die getroffene Zuordnung.

- a) In dem Maße, in dem die $\nu(\text{M}-\text{C}(\text{O}))$ Schwingungsfrequenz abnimmt, nimmt die $\nu(\text{C}-\text{O})$ Frequenz zu. Das entspricht ganz den Vorstellungen von den Bindungsverhältnissen in diesen Komplexen:



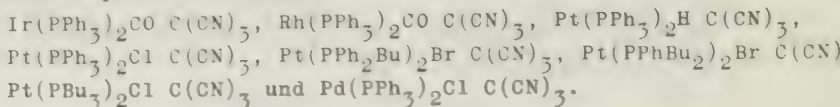
- 1) Die Bildung der Metall $\leftarrow$ Kohlenstoff- σ -Bindung, unter Verwendung eines freien Elektronenpaares am C-Atom.
- 2) Die Bildung der Metall $\rightarrow$ Kohlenstoff- π -Bindung.

Eine Zunahme der M-C-Bindungsstärke durch π -Bindung geht parallel mit einer Schwächung der C-O-Bindung, da durch die Ausbildung der π -Bindung anti-bindende Orbitale des CO mit d-Elektronen des Metalls besetzt werden.

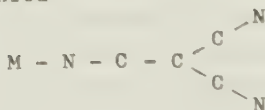
- b) Die metallabhängige Valenzschwingung des $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Gerüsts, die auch in diesem Bereich erwartet werden könnten, war bei den phosphinhaltigen Komplexen des Platins, Palladiums und Quecksilbers allein vom Zentralatom abhängig. Bei den Verbindungen vom "Vaska"-Typ ändert sich die Frequenz aber ganz beträchtlich. Eine Änderung des anionischen Liganden wirkt sich aus Symmetriegründen bevorzugt auf die trans-ständige CO-Gruppe aus.

1.5. Tricyanomethanido-Komplexe vom Iridium, Rhodium, Platin und Palladium

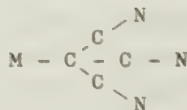
Als Beispiele aus dieser Verbindungsklasse wurden die folgenden Komplexe untersucht:



Das ambidente Tricyanomethanidion kann über Kohlenstoff oder über Stickstoff an das Zentralatom gebunden sein. Betrachtet man die lokale Symmetrie der Metall-Methanid-Gruppierung für diese beiden Fälle, so besteht folgender Unterschied



C_{2v}



C_{3v}

Die Gruppentheorie liefert folgende Ergebnisse:

7 Atome $\longrightarrow$ 15 Normalschwingungen

$n_{a_1} = 6 \text{ (IR + Ra)}$	$n_{a_1} = 4 \text{ (IR + Ra)}$
$n_{a_2} = 1 \text{ (Ra)}$	$n_{a_2} = 1 \text{ (Ra)}$
$n_{b_1} = 5 \text{ (IR + Ra)}$	$n_e = 5 \text{ (IR + Ra)}$
$n_{b_2} = 3 \text{ (IR + Ra)}$	

Für die charakteristischen $\nu(\text{C-N})$ Valenzschwingungen erhält man folgende Aufteilung:

$n_{a_1} = 2$	$n_{a_1} = 1$
$n_{b_1} = 1$	$n_e = 1$

3 Banden, davon 2 polarisiert

2 Banden, davon 1 polarisiert

Das Raman-Spektrum der Lösungen von $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{CO C}(\text{CN})_3$ und $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{CO C}(\text{CN})_3$ zeigt drei Banden, die mit den im IR-Spektrum auftretenden übereinstimmen. Zwei dieser Banden sind polarisiert (Abb.4). Dieses Ergebnis spricht eindeutig für die Punktgruppe C_{2v} und damit für über Stickstoff koordiniertes Tricyanomethanid. Die bindungs-isomere Konfiguration mit Metall-Kohlenstoff-Bindung ist bei dem Komplex $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{H C}(\text{CN})_3$ verwirklicht. Hier zeigen IR- und Raman-Spektrum zwei übereinstimmende Banden, von denen eine polarisiert ist (Abb.4). K.Schorpp²⁷⁾ stellte eine Reihe von Komplexen dar, mit dem Ziel, durch Variation der Basizität der Phosphin-Liganden am gleichen Zentralatom beide Bindungsformen zu erzwingen. Das scheint bisher noch nicht gelungen zu sein.

Wie Tabelle 8 zeigt, variiert bei diesen Verbindungen die Anzahl der gefundenen Banden; außerdem stimmen die Banden-maxima von IR- und Raman-Spektrum nicht überein (Abb.5). Das Auftreten von mehr als drei $\nu(\text{C-N})$ Banden kann bedingt sein

- a) durch das Vorliegen von beiden Bindungsisomeren,
- b) durch Assoziation von zwei monomeren Tricyanomethanid-Komplexen (Tricyanomethanid als Brücke).

Tatsächlich werden in Lösung zu hohe Molekulargewichte gefunden²⁷⁾.

Abb. 4 $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{CO C}(\text{CN})_3$ und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{H C}(\text{CN})_3$

IR-Spektrum

$\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{CO C}(\text{CN})_3$
in CH_2Cl_2 bzw. CHCl_3

$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{H C}(\text{CN})_3$
in CHCl_3

Raman-Spektrum

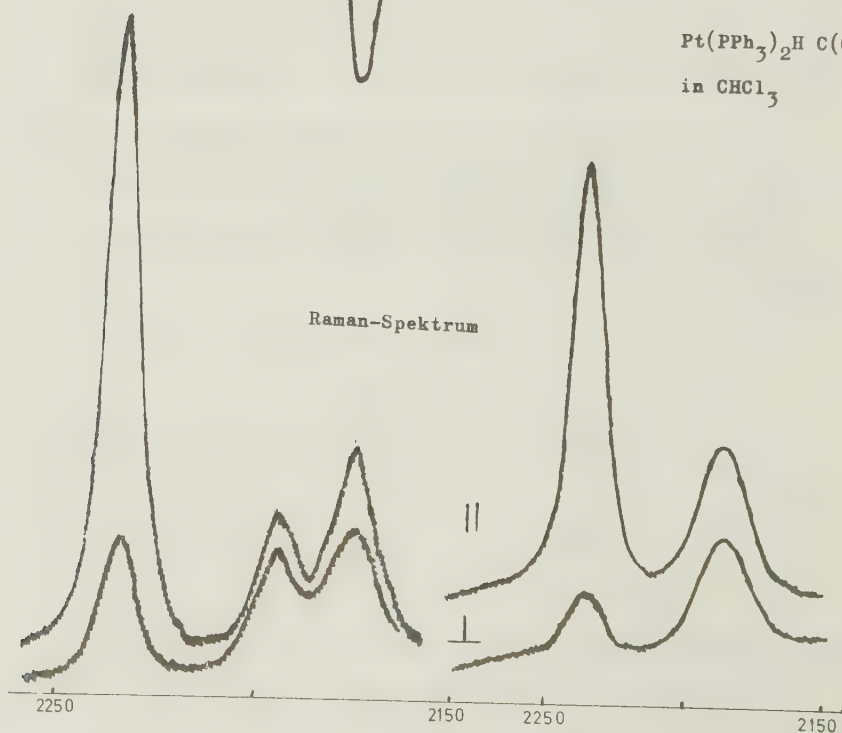


Abb. 5 $\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Bu})_2\text{Br C}(\text{CN})_3$ und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl C}(\text{CN})_3$

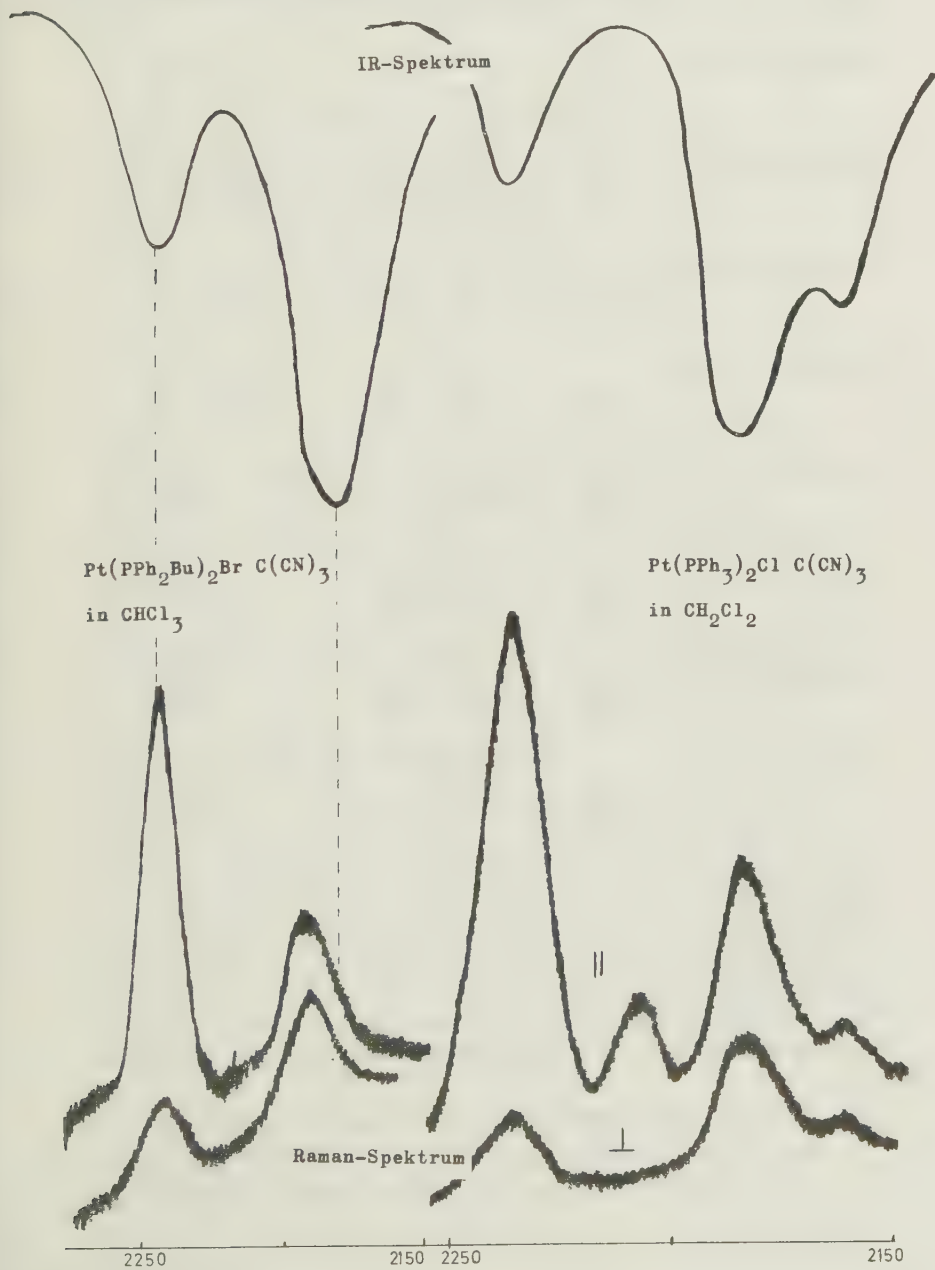


Tabelle 8

Frequenzen der $\nu(\text{CN})$ Valenzschwingungen der Tricyanomethanidkomplexe ^f

$\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{CO C}(\text{CN})_3$	2168	p m	2187	dp m		2227	p st	a
	2168	st	2188	m		2230	w	c
$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{CO C}(\text{CN})_3$	2169	p m	2185	dp m		2228	p st	b
	2170	st	2185	m		2224	w	d
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{H C}(\text{CN})_3$			2179	dp m		2227	p st	b
			2178	st		2227	m	c
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl C}(\text{CN})_3$				2188	dp m	2237	p st	b
	2180	st	2187	sh		2238	m	c
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl C}(\text{CN})_3$	2162	dp w	2184	dp m	2207	p w	2236	p st a
	2160	sh	2184	st			2235	m e
$\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Bu})_2\text{BrC}(\text{CN})_3$			2188	dp m		2240	p st	b
	2179	st	2188	sh		2239	m	c
$\text{Pt}(\text{PPhBu}_2)_2\text{BrC}(\text{CN})_3$			2189	dp m		2239	p st	a
	2180	st	2187	sh		2239	w	e
$\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl C}(\text{CN})_3$		sh	2184	dp m	2211	p w	2234	p st a
	2139	sh	2185	st			2240	m e

a) Ra in CH_2Cl_2

b) Ra in CHCl_3

c) IR in CHCl_3

d) IR in Nujol

e) IR in CH_2Cl_2

f) st=stark, m=mittel, w=schwach, sh=Schulter

2. Diskussion des Resonanz-Raman-Effektes

2.1.

Wie aus der Beziehung für die Intensität einer Raman-Linie (B.2.) hervorgeht, kann eine Bande sehr intensiv werden, wenn die Frequenz der Erregerlinie in die Nähe der Frequenz einer elektronischen Absorption des Moleküls fällt. Es ist verständlich, daß man keine bestimmte Grenze angeben kann, wann der Resonanz-Fall eintritt, vielmehr ergibt sich ein allmählicher Übergang.

Bei der Verwendung der Linien eines Krypton-Lasers sind meßbare Intensitätserhöhungen beim Wechsel von roter über gelbe zur grünen Erregerlinie für farblose Verbindungen nicht zu erwarten. So liefern die farblosen Substanzen auch tatsächlich ganz "normale" Spektren, mit einer Einschränkung allerdings. Wie schon erwähnt, ist die breathing-Schwingung der Phenyl-Liganden bei 1000 cm^{-1} immer die bei weitem intensivste Bande im Raman-Spektrum. Hier handelt es sich sehr wahrscheinlich um einen Übergang zwischen normalem Raman-Effekt und dem Resonanz-Effekt.

Rückt nun die längstwellige elektronische Absorption aus dem UV-Bereich ins Sichtbare, wird das Auftreten des Resonanz-Raman-Effektes wahrscheinlicher. So ließ sich der Effekt schon bei gelb gefärbten Verbindungen nachweisen. In Tabelle 9 werden die Verbindungen aufgeführt, bei denen der Resonanz-Effekt nachgewiesen wurde (a) und bei denen man dessen Auftreten mit Sicherheit annehmen kann (b).

Da die Erregerlinien (6764, 6470, 5682 und 5208 Å) immer noch ziemlich weit von der langwelligsten elektronischen Absorption 370-390 nm entfernt sind, ist

Tabelle 9 a

Verbindungen mit Resonanz-Raman-Effekt

Verbindung	Farbe	Banden mit RRE cm^{-1}	Verstärkungsfaktoren ^c	
			5682	5208 Å
$\text{NEt}_4 \text{ W(CO)}_5 \text{J}^{a,e}$	gelb	435	1.1	1.6
		492	1.0	1.0
$\text{NEt}_4 \text{ W(CO)}_5 \text{Pht}^{a,e}$	gelb	435	1.3.	1.8
		483	1.2	1.5
$\text{NEt}_4 \text{ W(CO)}_5 \text{Sacc}^{a,e}$	gelb	434	1.2	1.6
		483	1.2	1.5
$\text{NEt}_4 \text{ W(CO)}_5 \text{Suc}^{a,e}$	gelb	432	1.3	1.6
		483	1.2	1.4
$\text{NEt}_4 \text{ Mo(CO)}_5 \text{Pht}^{a,e}$	gelb	410	1.2	
		470	1.1	
$\text{Ir(PPh}_3)_2 \text{CO Cl}^{b,f}$	gelb	541	1.3	1.5
$\text{Rh(PPh}_3)_2 \text{CO Cl}^{b,f}$	gelb	531	1.2	1.4
$\text{AsPh}_4 2 \text{ UO}_2(\text{N}_3)_4^{b,f}$	gelb	816	1.3	
$\text{Pd(PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2^{a,e}$ a,f	gelb	380	1.9	3.3
		531	1.9	3.4
		380	2.4	
		531	2.0	

Tabelle 9 b

Verhältnis zur Phenyl-
Bande (1000 cm^{-1})

$\text{Hg(PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2^{b,f}$	farbl.	389	3 : 1 (zum Vergleich)
$\text{Pd(PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2^{b,f}$	gelb	380	1 : 3
$\text{AsPh}_4 \text{ Au(N}_3)_4^{b,f}$	orange	413	1 : 20
$\text{AsPh}_4 2 \text{ Pt(N}_3)_6^{b,f}$	tieforange	416	1 : 10 ^d
$\text{AsPh}_4 2 \text{ Pd(N}_3)_4^{b,f}$	tiefrot	383	1 : 5 ^d
$\text{AsPh}_4 2 \text{ Pb(N}_3)_6^{a,f}$	tiefrot	331	1 : 20 ^d

Erklärungen zu Tabelle 9

- a) in Lösung
 - b) fest
 - c) Verstärkungsfaktor beim Wechsel der Erregerlinie von rot ($6471 \overset{\circ}{\text{\AA}} \equiv 1$) über gelb ($5682 \overset{\circ}{\text{\AA}}$) nach grün ($5208 \overset{\circ}{\text{\AA}}$)
 - d) Lösungen bzw. feste Substanzen sind so tief gefärbt, daß die Spektren sehr unvollständig wurden. Die Intensitäten sind daher schlecht zu vergleichen.
 - e) Eine Lösungsmittelbande als Vergleichsbande
 - f) Triphenylphosphinbanden als Vergleichsbanden.
-

der Verstärkungsfaktor beim Übergang von roter über gelbe zur grünen Erregerlinie nicht groß (max.2). Als Standard wurden Lösungsmittelbanden oder Banden, die eindeutig Schwingungen des Phenyl-Liganden zuzuordnen sind, benutzt. Es war daher schwierig, den Effekt eindeutig nachzuweisen. Es gelang jeweils nur für wenige relativ starke Banden, die in die Tabelle 8a aufgenommen wurden.

Die tiefer gefärbten Verbindungen, für die der Nachweis leichter sein sollte, waren zur Bestrahlung mit der gelben Laser-Linie zu instabil. Aber auch ohne direkten Nachweis ist das Auftreten des Resonanz-Raman-Effektes gesichert, da durch Vergleich analoger Verbindungen (z.B. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$ gelb und $[\text{AsPh}_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ rot) sich ergibt, daß gerade die Banden, für die in der weniger stark gefärbten stabilen Verbindung der Resonanz-Raman-Effekt nachgewiesen werden konnte, relativ zu der Phenyl-Bande bei 1000 cm^{-1} an Intensität besonders stark zunehmen (Tabelle 9b).

Eine Zunahme der relativen Intensität ist auch bei Banden zu beobachten, für die der Resonanz-Fall nicht nachzuweisen war. Das legt den Schluß nahe, daß nicht alle Banden mit Resonanz-Raman-Effekt erfaßt wurden. Eine Entscheidung ließ sich deshalb nicht treffen, weil bei dem kleinen Verstärkungsfaktor der Intensitätsunterschied nur für relativ starke Banden zum Nachweis ausreichte.

Obwohl also nicht auszuschließen ist, daß auch in Tabelle 9 nicht aufgeführte Banden durch den Resonanz-Raman-Effekt verstärkt werden, fällt doch auf, daß immer nur eine oder zwei Banden im Resonanz-Fall besonders stark an Intensität zunehmen.

Einige charakteristische Spektren sollen diese Aussagen verdeutlichen.

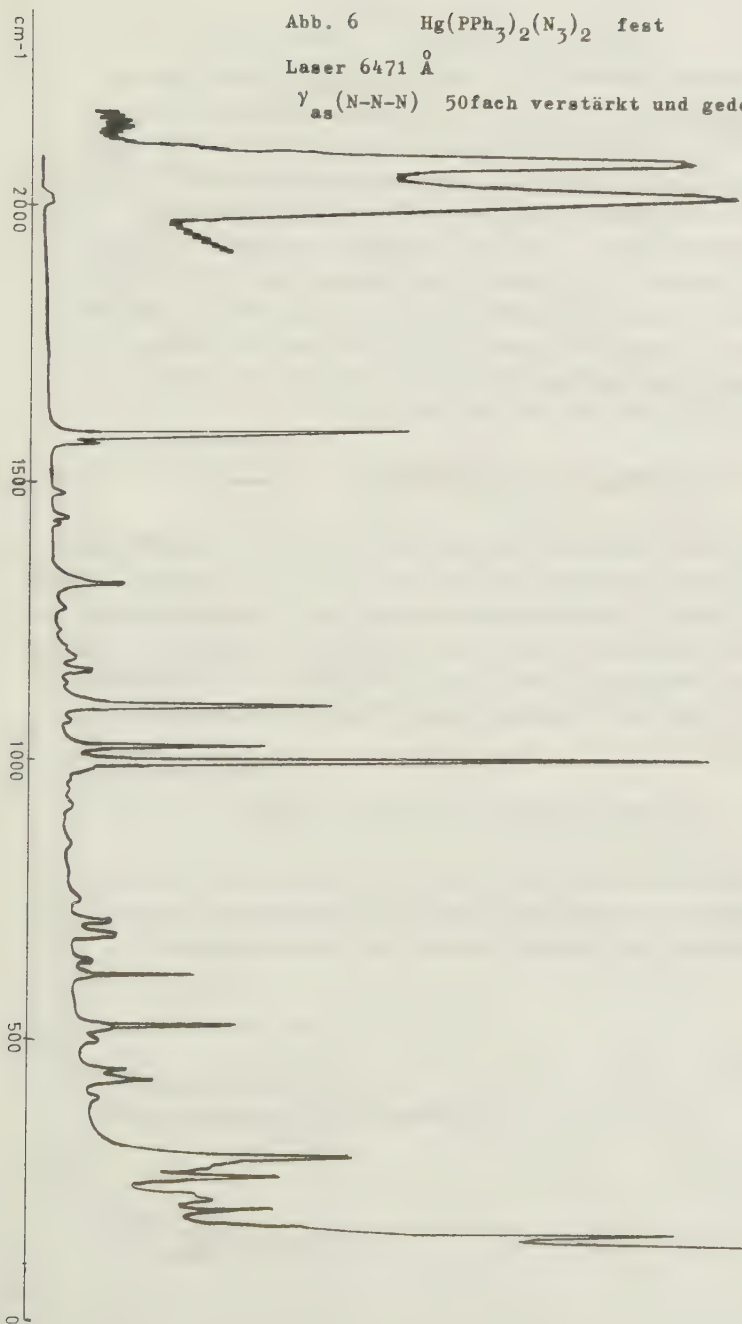
2.1.1. $\text{Hg}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$ weiß (Abb.6)

Die Spektren, aufgenommen mit den Erregerlinien 6764, 6470 und 5082 Å zeigen keine Intensitätsunterschiede, wenn man berücksichtigt, daß sich allgemein das Intensitätsverhältnis der Banden beim Austausch der roten durch die gelbe Erregerlinie ändert. Die Empfindlichkeit der Photokathode ist von der Wellenlänge des auftreffenden Lichtes abhängig. Die bei weitem intensivste Bande liegt bei 1000 cm^{-1} . Die bei 280 cm^{-1} liegende Bande der $\nu(\text{Hg-N})$ Valenzschwingung gehört zu den relativ starken Banden im Spektrum. Die $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$ Schwingung läßt sich erst nach erheblicher Verstärkung ausmessen.

Abb. 6 $\text{Hg}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$ fest

Laser 6471 Å

$\gamma_{\text{as}}(\text{N-N-N})$ 50fach verstärkt und gedehnt



2.1.2. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$ gelb (Abb.7)

In diesem Spektrum ist nicht mehr die Phenyl-Bande, sondern die bei 390 cm^{-1} erscheinende Bande der $\nu(\text{Pd-N})$ Valenzschwingung die intensivste. Auffallend ist die hohe Intensität der Bande bei 531 cm^{-1} , der vom Zentralatom abhängigen Valenzschwingung des PPh_3 -Gerüsts und die im Vergleich zum $\text{Hg}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$ viel stärkere $\nu_{\text{as}}(\text{N-N-N})$ Schwingung. Da sich die Substanz im festen Zustand in der gelben Laser-Linie zer setzte, konnte der Resonanz-Effekt nur in Lösung nachgewiesen werden. Der Nachweis ist eindeutig für die beiden Banden bei 390 und 531 cm^{-1} .

2.1.3. $\text{As}(\text{Ph})_4[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ orangegelb (Abb.8)

Hier setzt sich der vom $\text{Hg}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$ zum $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$ beobachtete Trend fort. Die bei 414 cm^{-1} liegende Bande der $\nu(\text{Au-N})$ Valenzschwingung wird zur beherrschenden des Spektrums. Die $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ Schwingung nimmt wieder relativ zu der Phenyl-Schwingung bei 1000 cm^{-1} an Intensität zu, aber nicht im gleichen Ausmaß, wie die $\nu(\text{Au-N})$ Schwingung.

2.1.4. $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]$ tiefrot (Abb.9)

Im Spektrum des $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]$ in Aceton ist nur die Bande bei 330 cm^{-1} und ganz schwach die breathing-Schwingung der Phenyl-Gruppen zu identifizieren.

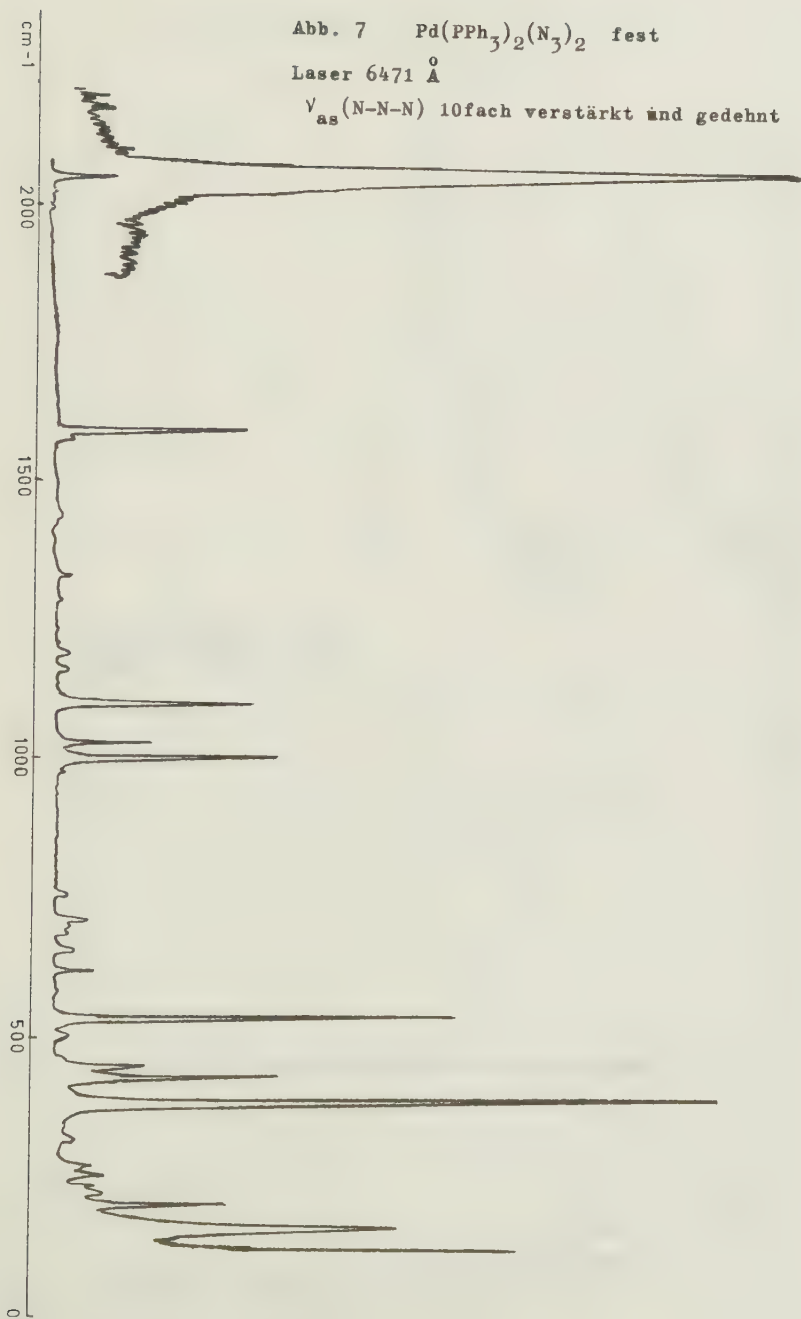


Abb. 8 $[\text{AsPh}_4] \text{Au}(\text{N}_3)_4$ fest
Laser $6764 \text{ \AA}$



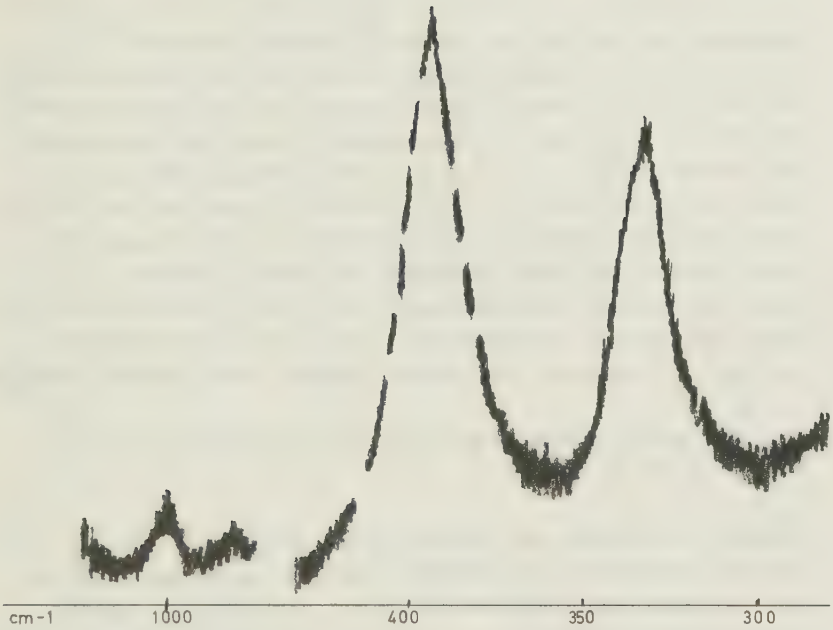


Abb. 9 $[\text{AsPh}_4]_2 \text{Pb}(\text{N}_3)_6$ in Aceton

Laser $6764 \text{ \AA}$ (Lösungsmittelbande gestrichelt)

2.1.5. $[\text{AsPh}_4]_2[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4]$ und $[\text{AsPh}_4]_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ schwach gelb (Abb.10)

In den Spektren von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ und $[\text{AsPh}_4]_2[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4]$ tauschen die Linien bei 1000 cm^{-1} und bei 800 cm^{-1} (ν_s ($0=\text{U}=0$) Valenzschwingung) in der Intensitätsrangfolge die Plätze. Abbildung 11 zeigt deutlich, daß beim Wechsel der Erregerlinie das Intensitätsverhältnis der aufgenommenen Banden gleich ist. Das ist beim $[\text{AsPh}_4]_2[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4]$ nicht der Fall (Abb.12). Bei gleicher Intensität der Bande der ν_s ($0=\text{U}=0$) Valenzschwingung verlieren die Banden, die Schwingungen der Phenyl-Gruppen im $[\text{AsPh}_4]^+$ Kation zugeschrieben werden, beim Übergang von roter zu gelber Erregerlinie an Intensität (Resonanz-Fall!). Alle Schwingungen, die den Azid-Gruppen zugeordnet werden, sind relativ schwach.

2.1.6. $\text{W}(\text{CO})_6$ farblos und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{Suc}]$ gelb (Abb.13 und 14)

Auch hier erfahren die Banden im $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{W}(\text{CO})_5\text{Suc}$ im Vergleich zum $\text{W}(\text{CO})_6$ eine starke Intensitätszunahme, für die der Resonanz-Raman-Effekt eindeutig nachgewiesen werden konnte (Tabelle 9a).

2.1.7. $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{CO Cl}$ gelb (Abb.15)

Hier ist zwar die breathing-Schwingung des Phenyl-Liganden die intensivste, doch die bei 550 cm^{-1} auftretende Bande der ν (Rh-C) Valenzschwingung hat größenordnungsmäßig vergleichbare Intensität. Auch diese Bande zeigt den Resonanz-Raman-Effekt. Um den Nachweis aber eindeutig zu führen, muß man auch das mit der grünen Linie (5208 Å) aufgenommene Spektrum heranziehen (Abb.16). Wieder hat die Bande der ν (Rh-C) Schwingung gleichbleibende Intensität, während die Bande bei 614 cm^{-1} , eine Schwingung des Phenyl-Liganden relativ dazu beim Übergang von roter zu grüner Erregerlinie schwächer wird.

Abb. 10 $[\text{AsPh}_4]_2 \text{UO}_2(\text{N}_3)_4$ fest

Laser 6471 Å

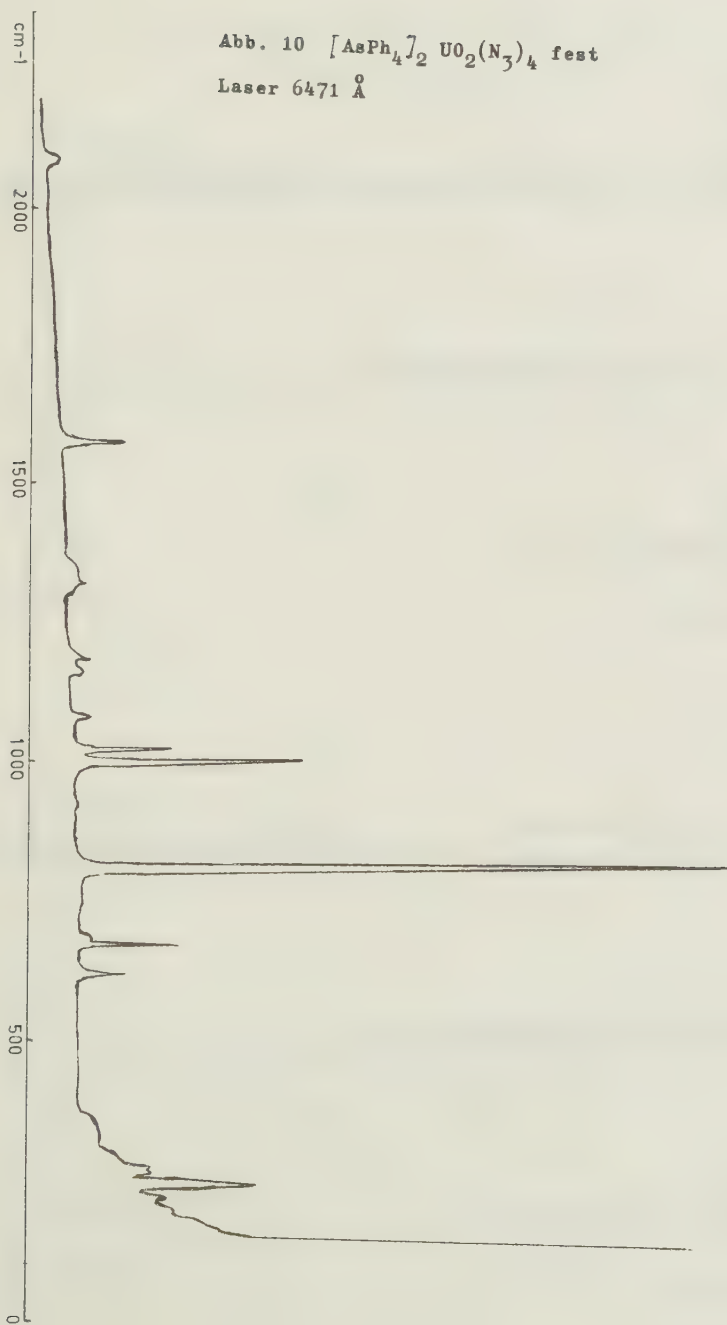


Abb. 11 $[\text{AsPh}_4]_2 \text{UO}_2\text{Cl}_4$ fest
Laser 6471 und 5682 $\text{\AA}$

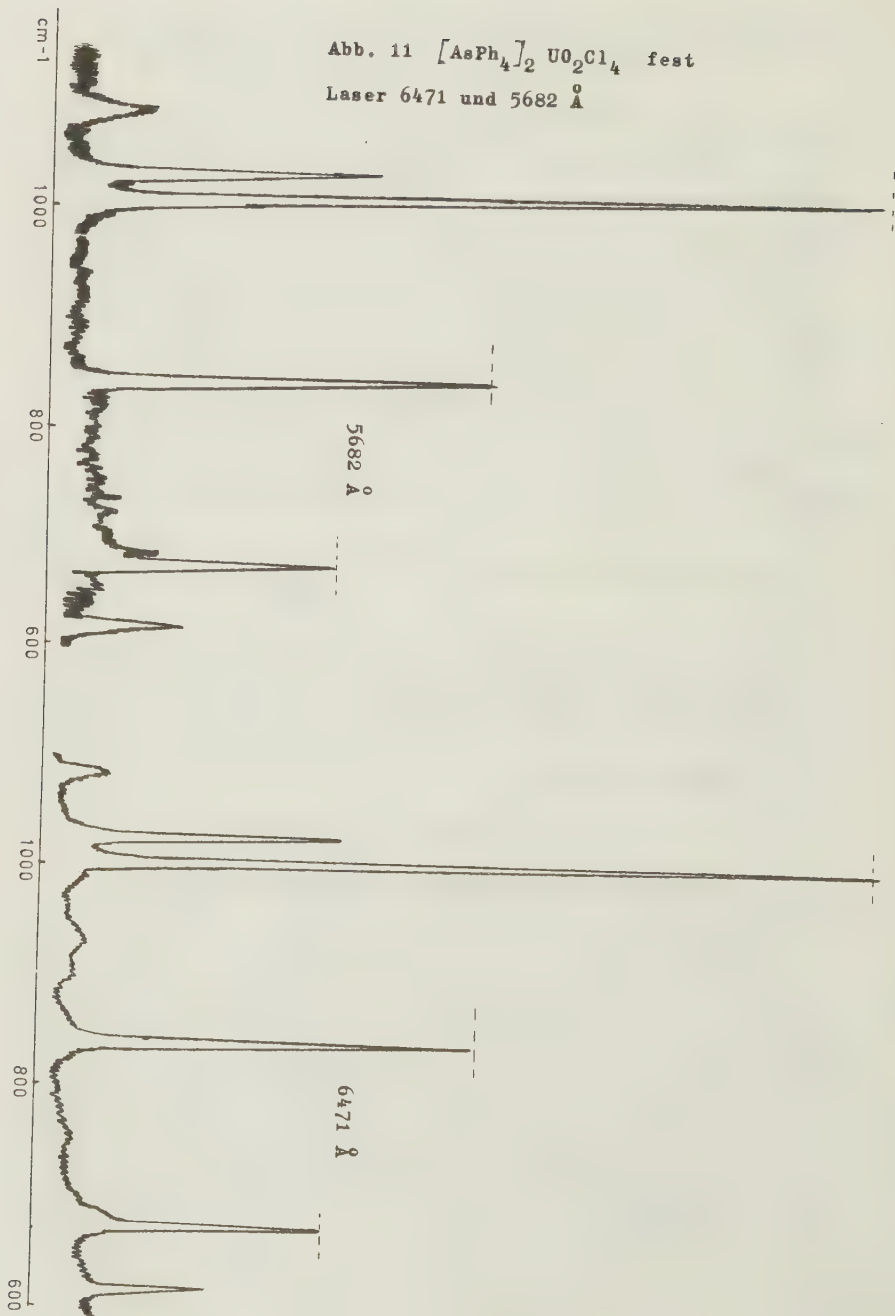


Abb. 12 $[\text{AsPh}_4]_2 \text{UO}_2(\text{N}_3)_4$

Laser 6471 und 5682 Å

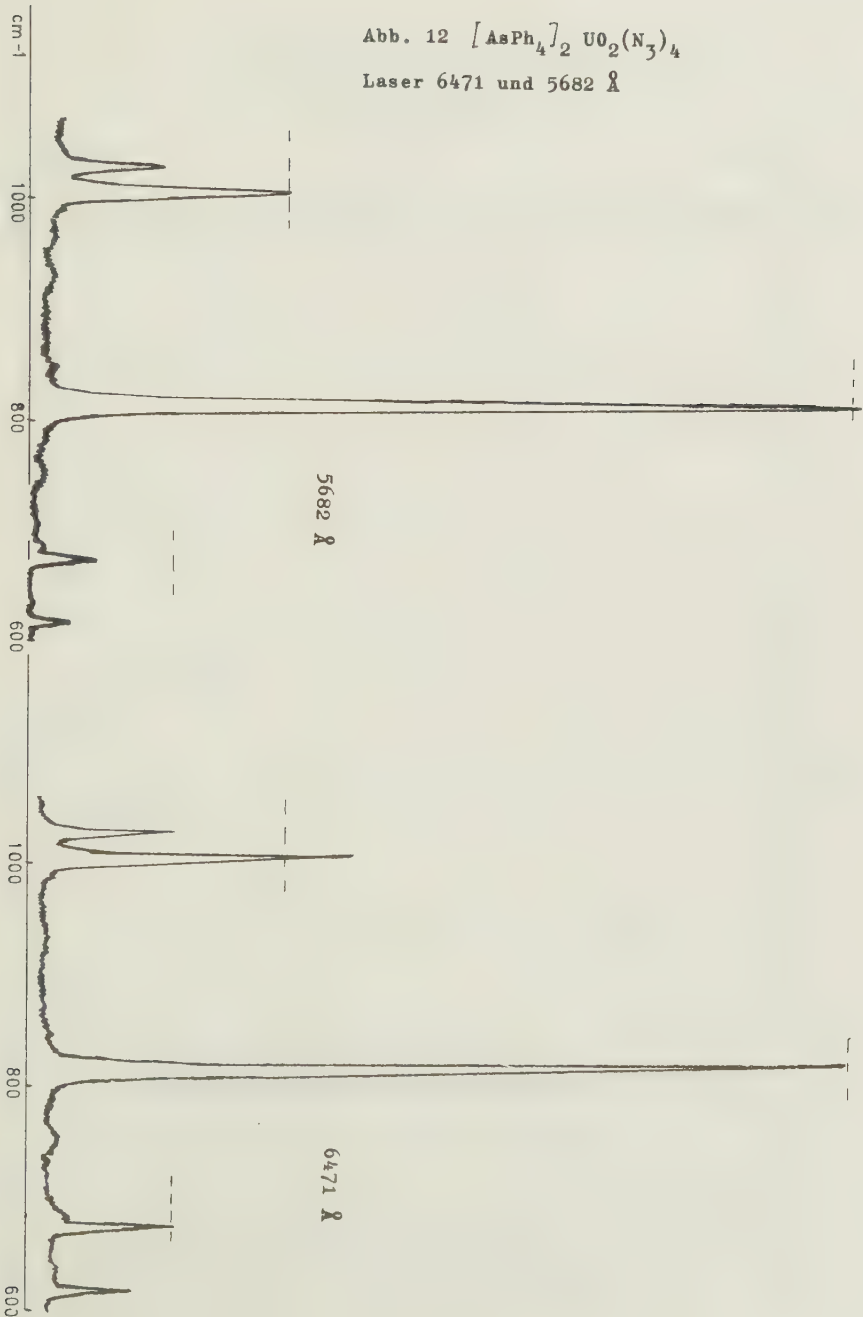


Abb. 13 $\text{W}(\text{CO})_6$ fest

Laser $6471 \text{ \AA}$

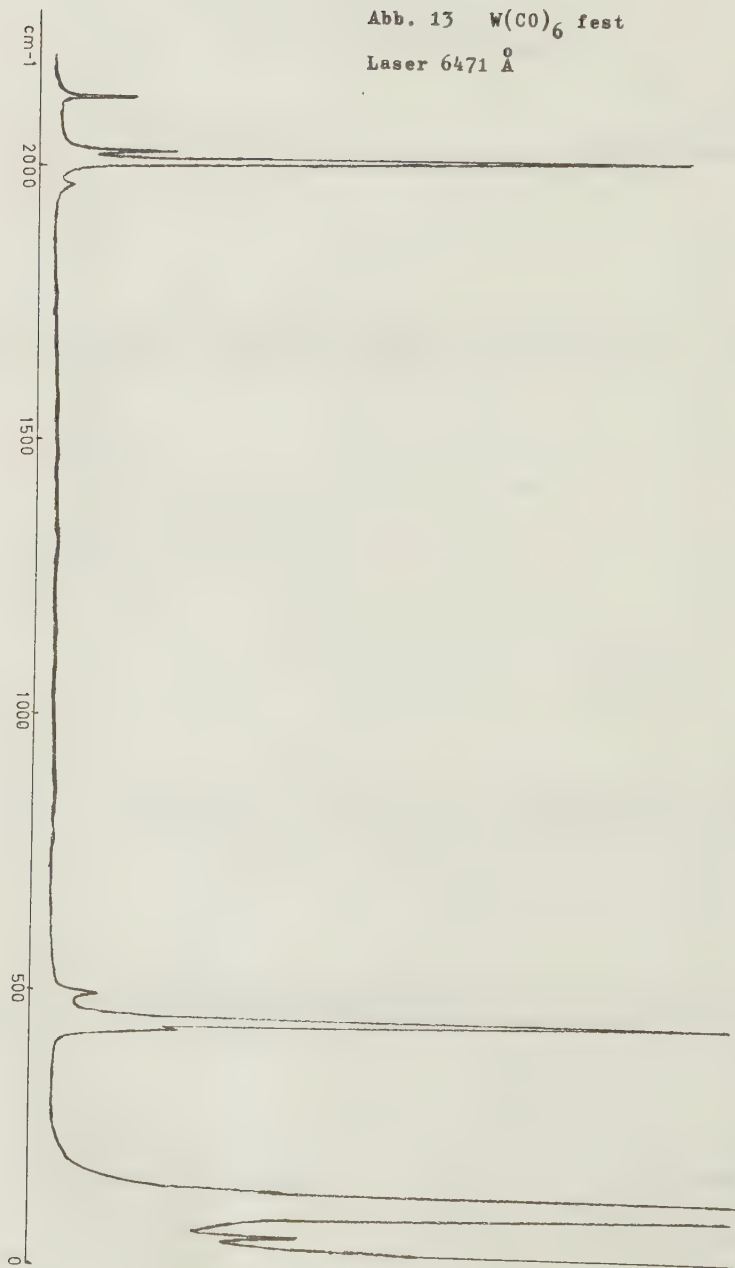


Abb. 14 $N(C_2H_5)_4[W(CO)_5Suc]$ in CH_2Cl_2
Laser 6471 Å (Lösungsmittelbanden gestrichelt)

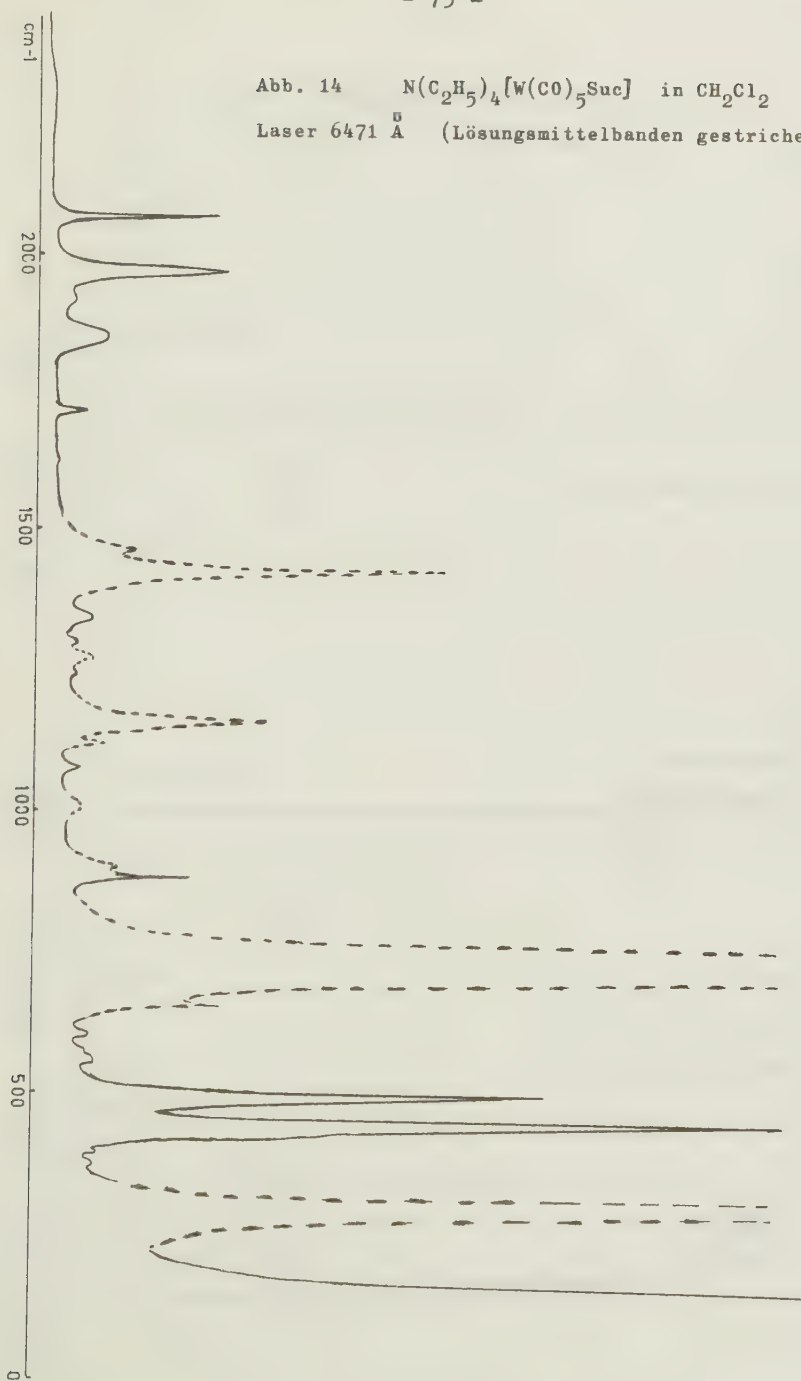


Abb. 15 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{CO Cl}$ fest
Laser 6471 Å

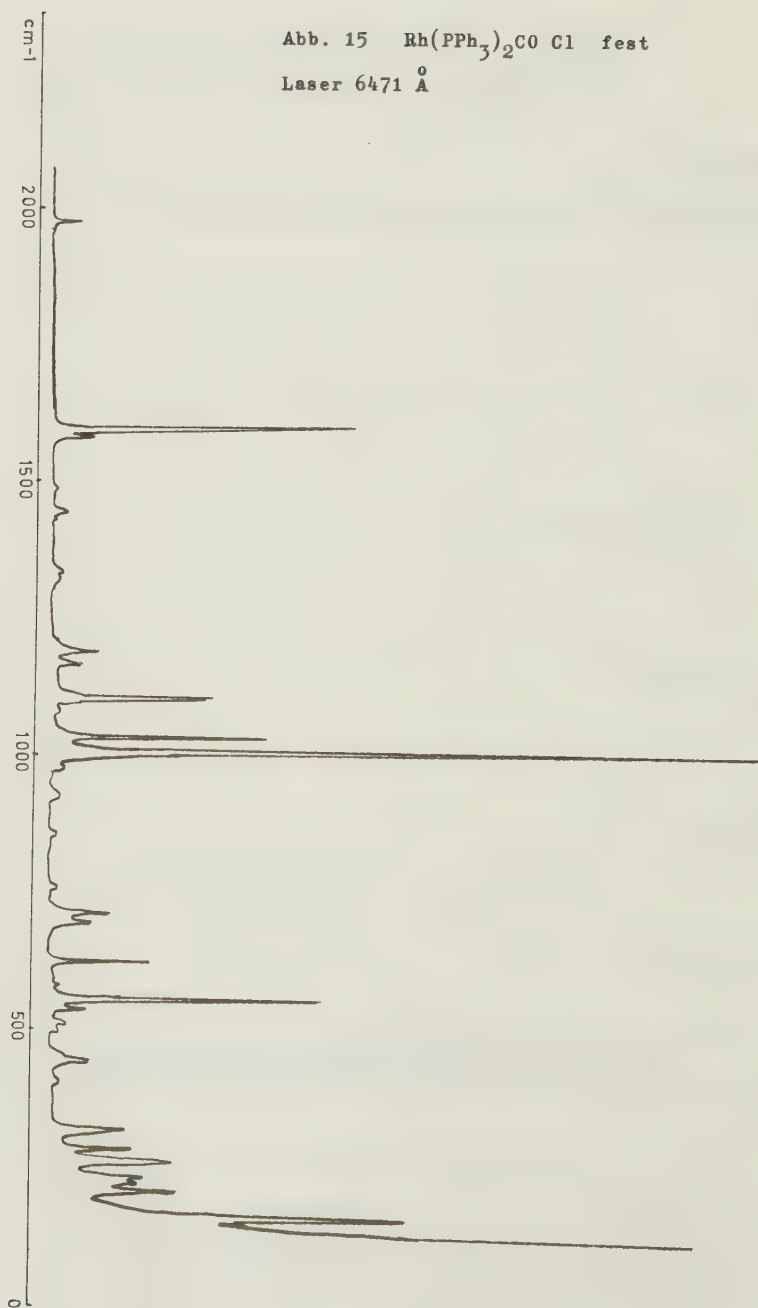
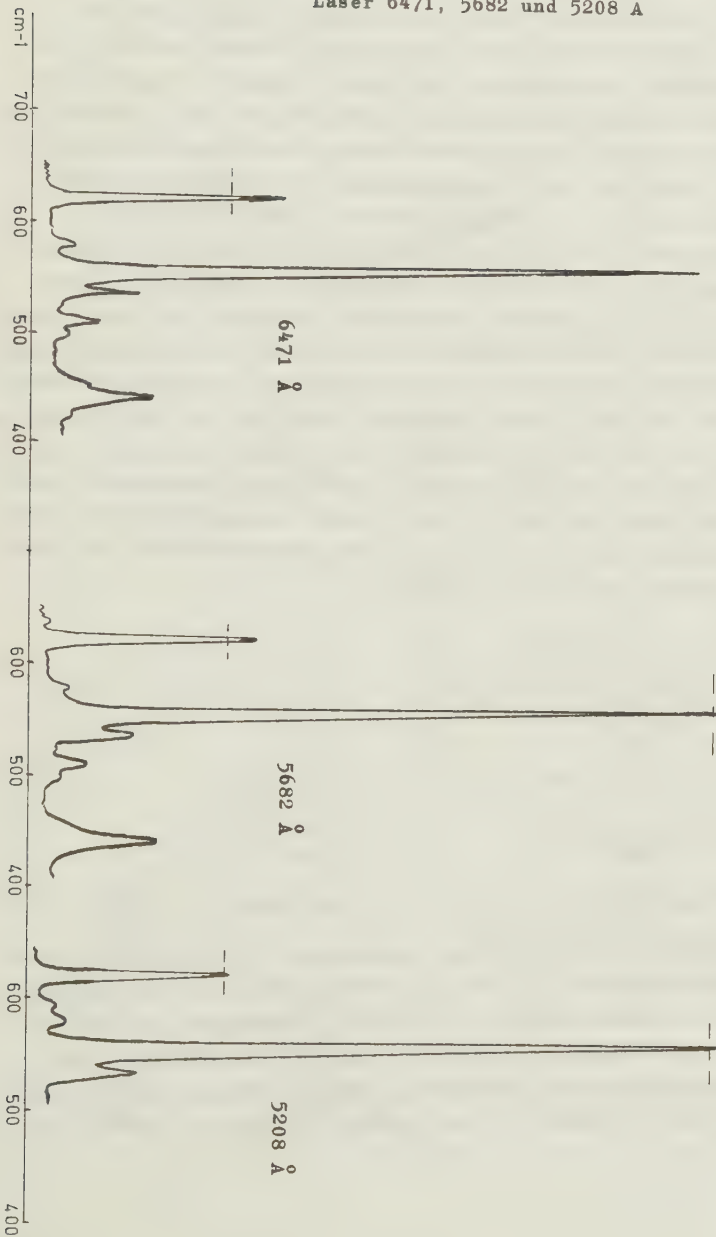


Abb. 16 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{CO Cl}$ fest

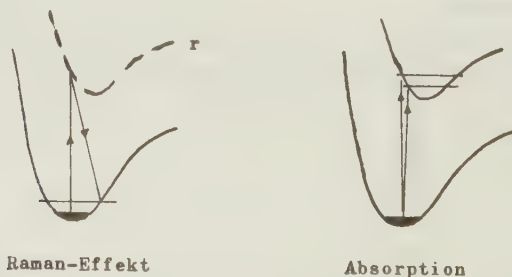
Laser 6471, 5682 und 5208 Å



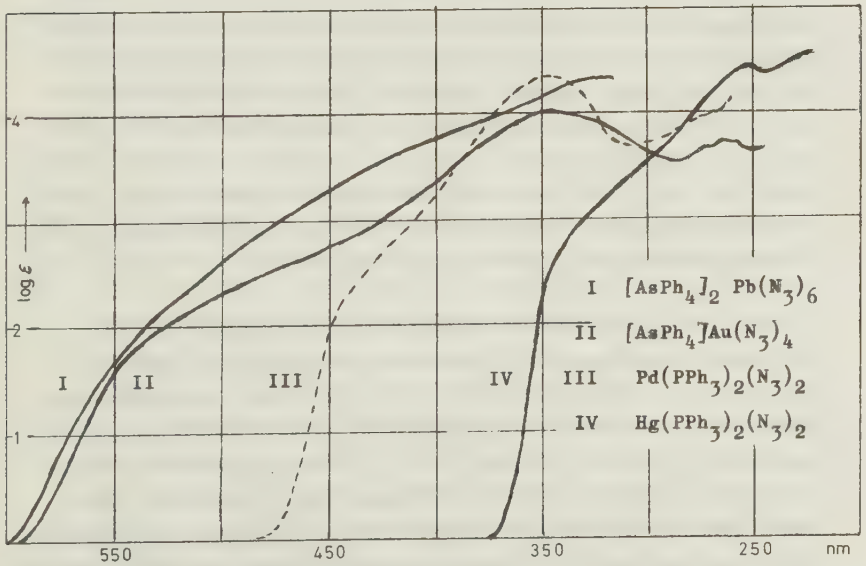
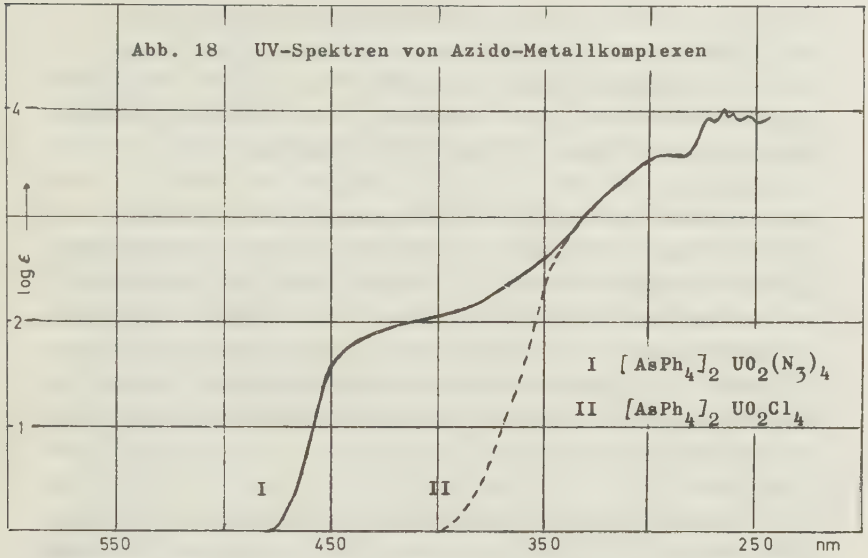
2.2. Zusammenhang mit den UV-Spektren

Um den Zusammenhang von elektronischer Absorption mit dem Resonanz-Raman-Effekt genauer zu klären, wurden von einigen Verbindungen auch die UV-Spektren aufgenommen und zwar unter besonderer Berücksichtigung der Banden, die in den sichtbaren Spektralbereich reichen²⁸⁾. (Abb.18) In den Spektren der Azido-Komplexe, die das Tetraphenylarsonium-Kation enthalten, erscheint bei 250 nm eine starke Bande ($\epsilon \approx 10^4$ [cm²/mM]) mit Schwingungsfeinstruktur. Da diese Bande im Tetraphenylarsoniumchlorid ebenfalls mit fast gleicher Intensität zu sehen ist, wird sie einem elektronischen Übergang der Phenyl-Gruppe zugeordnet²⁸⁾. Die Abstände der Maxima der Feinstruktur betragen im Durchschnitt 950 cm⁻¹, einer Frequenz, die der im Raman-Spektrum immer sehr intensiven Bande der breathing-Schwingung der Phenyl-Gruppe sehr nahe kommt. Identische Frequenzen sind nicht zu erwarten, da in das Absorptionsspektrum die Term-differenzen des oberen in das Raman-Spektrum die des unteren Elektronenzustandes eingehen²⁹⁾.

Abb. 17



Ein analoger ebenso leicht nachweisbarer Zusammenhang zwischen den Banden im Raman-Spektrum, die durch den Resonanz-Effekt verstärkt werden, und einer Absorption im UV-Spektrum ließ sich nicht zeigen, da keine weitere Bande im UV-Spektrum eine Feinstruktur aufwies. Wie aber ein Vergleich der UV-Spektren von $[\text{AsPh}_4]\text{UO}_2\text{Cl}_4$ und $[\text{AsPh}_4]_2[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4]$



beweist, muß die Bande bei 440 nm unter der Flanke der Bande bei 290 nm für das unterschiedliche Verhalten der beiden Substanzen verantwortlich sein (C.2.1.5.). Sie ist zwar nicht sehr intensiv ($\epsilon \approx 10^2 [\text{cm}^2/\text{mM}]$), reicht aber weit ins längerwellige Gebiet hinein.

Weiter zeigt Abbildung 18, daß auch bei den anderen Aziden unter der längerwelligen Flanke der intensiven charge-transfer-Banden bei 350 nm ($\epsilon \approx 10^4 [\text{cm}^2/\text{mM}]$) weit schwächere Banden zu vermuten sind. Die exakte Lage dieser Absorptionen läßt sich nicht angeben, da die Intensitäten zu gering sind und Meßfehler einen zu großen Einfluß haben. (Die Spektren stellen Mittelwerte aus zahlreichen Messungen dar).

Die geringe Intensität der Banden im Sichtbaren legt die Zuordnung zu d-d Übergängen nahe. Bei Komplexen mit einem Symmetriezentrum sind diese Übergänge symmetrieverboten, da alle d-Orbitale "gerade" Funktionen sind. Erst durch Kopplung mit Schwingungsübergängen wird das Verbot durchbrochen (vibronic coupling). Ein Zusammenhang mit den intensiven Raman-Banden läßt sich aber nicht herstellen, da nur Normalschwingungen, die zu ungeraden Rassen gehören, das Symmetrieverbot aufheben können. Außerdem zeigen die Spektren, daß auch der Azido-Komplex des Bleis, eines Hauptgruppenelements, eine weit ins Sichtbare reichende Flanke der charge-transfer-Bande besitzt.

Es lassen sich daher nur qualitative Aussagen treffen: Je weiter die elektronische Absorption ins Sichtbare reicht, desto größer wird der Einfluß des Resonanz-Raman-Effektes. Die vom $[\text{AsPh}_4]_2[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4]$ über $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$ und $[\text{AsPh}_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ zum $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]$ stark ansteigende Intensität der Bandenflanken im UV-Spektrum läßt sich gut mit dem im gleichen Maße verstärkenden Einfluß des Resonanz-Raman-Effektes auf die Intensität der $\nu(\text{M-N})$ bzw. $\nu_s(0=\text{U}=\text{O})$ -Valenzschwingungen korrelieren.

3. Zusammenfassende Diskussion

Es zeigte sich, daß die Kenntnis der Raman-Spektren auch bei den in dieser Arbeit untersuchten relativ komplizierten Verbindungen nützlich ist. Es konnten Aussagen, die mit Hilfe der IR-Spektren nur unter Vorbehalt gemacht worden waren, bestätigt werden. In einzelnen Fällen gelang sogar die Unterscheidung zwischen Bindungsisomeren (Tricyanomethanid-Komplexe), was mit Methoden wie ESCA³⁰⁾ und NMR-Spektroskopie³¹⁾ nicht oder nicht überzeugend möglich war. Meist war es aber nötig, eine große Anzahl ähnlicher Verbindungen zu vermessen, da es nie gelang, alle erlaubten Schwingungen zu identifizieren, und daher Vergleichsmaterial zur Deutung nötig war. Viele Aussagen beruhen so nicht auf eindeutigen direkten Ergebnissen, sondern auf erst durch Erfahrung möglicher Interpretation.

Einige Ergebnisse sollen nun nochmals betont werden.

Meist sind im Raman-Effekt die Valenzschwingungen, in der IR-Absorption die Deformationsschwingungen die intensiveren. Der Intensitätsunterschied vergrößert sich noch, wenn der Resonanz-Raman-Effekt wirksam wird.

Durch den Resonanz-Raman-Effekt werden immer nur wenige Banden besonders verstärkt. Bei einigen Komplexen gelang es, diese verstärkten Banden eindeutig zuzuordnen:

- a) Ausgehend von der gesicherten Zuordnung der Banden der entsprechenden Hexacarbonyl-Metallkomplexe, kann es sich bei den hier untersuchten Pentacarbonyl-Metallderivaten nur um $\nu(\text{M-C})$ Valenzschwingungen handeln.
- b) Durch Vergleich mit dem Di-chloro-Komplex ist die Zuordnung der Bande bei 380 cm^{-1} von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$ als $\nu(\text{Pd-N})$ Valenzschwingung ebenfalls gesichert.
- c) Auch bei den homogenen Azido-Metallkomplexen sind die $\nu(\text{M-N})$ Valenzschwingungen am intensivsten.

Diese Beobachtung, daß immer Metall-Ligand-Valenzschwin-

gungen besonders verstärkt werden, wird zur Unterstützung der Zuordnung bei Verbindungen herangezogen, bei denen ein Vergleich mit ähnlich gebauten Komplexen zur Zeit nicht möglich ist, z.B. bei den Verbindungen vom Vaska-Typ. Hier können die $\nu(\text{Pd-P})$ Valenzschwingungen durch Vergleich zugeordnet werden, nicht aber die $\nu(\text{M-C(O)})$ Schwingungen.

Als Erklärung dafür, daß immer die Metall-Ligand-Schwingungen den Resonanz-Raman-Effekt so eindrucksvoll zeigen, kann angeführt werden, daß diese Schwingungen bestimmt den größten Einfluß auf die Elektronenstruktur (die wiederum für die farbgebenden Elektronenübergänge maßgebend ist) des Zentral-Metallatoms haben. Diese Aussage hat wieder nur qualitativen Charakter, eine exaktere analog dem Konzept der vibronic coupling kann noch nicht gegeben werden. Die Beobachtung des Resonanz-Raman-Effektes bei der $\nu_s(0=U=0)$ Valenzschwingung beim $[\text{AsPh}_4]_2[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4]$ paßt gut zu der Aussage. Die Sauerstoffatome sind in der Uranylgruppe durch die stärksten Bindungen an das Zentralatom gebunden, die $\nu_s(0=U=0)$ Schwingung hat so sicher den größten Einfluß auf die Elektronenstruktur des Uranatoms.

D) Experimenteller Teil

Da an diesem Institut noch keine Erfahrungen mit der experimentellen Raman-Spektroskopie vorlagen, wurden zu Beginn dieser Arbeit eine große Anzahl von Testmessungen durchgeführt. Davon werden jedoch nur die wichtigsten beschrieben.

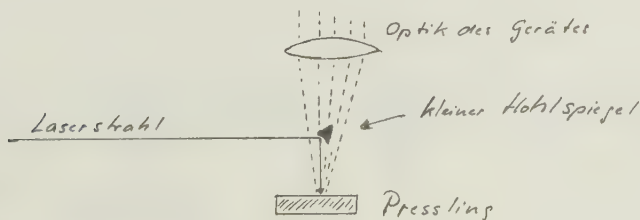
Die Raman-Messungen wurden mit dem PH 1 der Firma Coderg durchgeführt. Es ist mit einem durch ein Durchflußsystem kühlbaren Multiplier ausgerüstet. Auf Grund von Schwierigkeiten bei der Registrierung, wurde nachträglich ein Zusatzgerät eingebaut, das den Gittervorschub mit dem Papiervorschub elektronisch koppelt. Das vom Multiplier kommende Signal kann wahlweise durch einen Gleichstromverstärker oder durch einen Photonen-zähler weiterverstärkt werden.

Als Lichtquelle wurde ein Krypton-Laser, Modell 52 der Firma Coherent Radiation, verwendet. Durch ein Prisma kann die optische Weglänge im Resonator des Lasers geändert und so können 7-8 Linien zwischen $6764 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ und $4619 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ eingestellt werden. Die Leistung über alle Linien war stets größer als 300 mW.

1. Probenaufbereitung

Viel Zeit wurde zunächst dafür aufgewendet, die günstigste Probenaufbereitung für unsere Substanzen zu ermitteln. Zur Messung von Festsubstanzen stehen folgende Möglichkeiten zur Wahl:

a) KBr-Presslinge, die in Reflexion gemessen werden



- b) Einfüllen der kristallinen Substanz in Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen

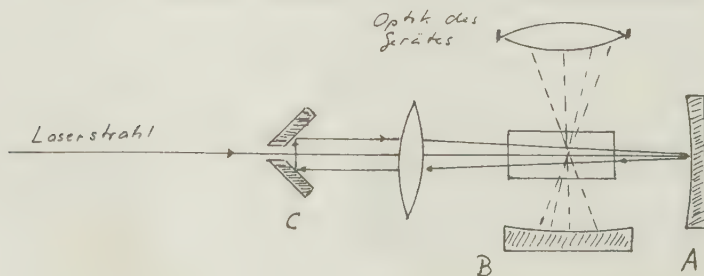


- c) Einfüllen der Substanz in kleine Glasröhrchen (a) mit einem Durchmesser von ca. 3 mm mit einer speziellen Halterung (b)



Die besten Spektren erhielten wir im Normalfall nach der Methode (c). Ihre Anwendbarkeit wurde eingeschränkt durch Substanzbedarf. Methode (c) ist nicht anwendbar bei explosiven Substanzen, die nur in kleineren Mengen gehandhabt werden können, und bei sehr tief gefärbten Substanzen, die zuviel der Intensität der Raman-Streuung selbst absorbieren. In solchen Fällen wurde Methode (b) angewendet. Die Vermessung von KBr-Presslingen ist nur in wenigen Fällen vorteilhaft, z.B. dann, wenn die Verbindung an der Luft sehr instabil ist.

Lösungen wurden in 0.3 und 1 ml Küvetten vermessen. Bei völlig klaren Lösungen besteht die Möglichkeit durch Vielfachreflexion die Intensität der gestreuten Strahlung zu vergrößern.



Das geschieht durch leichte Dejustierung von Spiegel A. Dadurch wird der Laser-Strahl nicht in sich selbst reflektiert, sondern er trifft auf einen der beiden Hälften von Spiegel C, wird von dort über die andere Hälfte wieder in die Küvette zurückgeworfen und durchläuft diesen Weg noch einige Male.

2. Wellenzahl-Eichung

Zur Eichung der Wellenzahlen dienten die Spektrallinien einer Helium-Neon Lampe, zur laufenden Überprüfung und Korrektur die Plasma-Linien des Lasers. Bei der Vermessung von festen Substanzen wurden die Plasma-Linien mitregistriert, bei der Aufnahme von Lösungen wurde entweder die Erregerlinie mit aufgenommen oder einige Plasmalinien eingeblendet, indem die Küvette mit der Lösung kurz durch ein stärker streuendes Filterpapier ersetzt wurde.

Dadurch konnte eine Genauigkeit der Wellenzahlangabe von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ erreicht werden.

3. Depolarisationsgradmessungen

Depolarisationsgradmessungen können nur an Gasen, Lösungen und Einkristallen vorgenommen werden. Es gibt verschiedene Möglichkeiten den Depolarisationsgrad zu bestimmen. Wir wählten die Methode, bei der die Substanz mit senkrecht polarisierter Erregerlinie bestrahlt und die Intensität der senkrecht und waagerecht polarisierten Anteile der Streustrahlung gemessen wird. Das geschieht durch Einschieben von Polarisationsfolien in den Strahlengang des gestreuten Lichtes. Die Intensitäten müssen noch in Bezug auf den unterschiedlichen Einfluß, den die Optik des Raman-Gerätes auf senkrecht und waagerecht polarisierte Strahlung nimmt, korrigiert werden.

Dieser Einfluß wurde durch die Aufnahme des Spektrums einer Glühlampe bestimmt, indem

- a) ohne Polarisationsfolien im Strahlengang
- b) mit einer Folie, die nur das senkrecht polarisierte Licht und
- c) mit einer Folie, die nur das waagrecht polarisierte Licht durchließ, gemessen wurde.

Für depolarisierte Linien ist diese Methode sicher mit einem Fehler von $\pm 10\%$ behaftet. Für stark polarisierte Linien ist der Fehler wesentlich größer. Da es aber nicht auf exakte Werte für die stark polarisierten Banden ankam, sondern nur auf die Unterscheidung zwischen polarisierten und depolarisierten Linien, war die Verlässlichkeit der Methode ausreichend.

4. Gittergeister und Reflexionen im Gerät

Diese Fehlerquellen kann man durch Messung mit verschiedenen Linien ausschalten, da Gittergeister und Reflexionen dann bei anderen Wellenzahlen erscheinen.

5. Registrierbedingungen

Zur Aufnahme der meisten Spektren wurde eine Spaltbreite von 250μ gewählt, was einer Auflösung von ungefähr 4 cm^{-1} bei Verwendung der 6470 Å Laser-Linie entspricht. Bei dieser Spaltbreite sind fast alle Plasmalinien so schmal, daß sie nicht störend wirken; außerdem kann noch eine Registriergeschwindigkeit verwendet werden, die zu einer erträglichen Dauer der Registrierung eines Spektrums führt. Die Registriergeschwindigkeit wurde nach einer von M. Schubert³²⁾ angegebenen Beziehung für die Apparatekonstanten von Spektralapparaten gewählt

$$\frac{\text{RC-Zeitkonstante} \times \text{Registriergeschwindigkeit}}{\text{spektrale Spaltbreite}} = 0.25$$

Literatur-Verzeichnis

- 1) C.V.Raman, Nature (London), 121 (1928) 619
- 2) J.Brandmüller und H.Moser,
Einführung in die Ramanspektroskopie,
Steinkopf-Verlag, Darmstadt (1962)
H.A.Szymanski,
Raman Spectroscopy,
Plenum Press, New York (1969)
- 3) G.Placzek, Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt in
E.Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. VI Teil II
S. 205 (Leipzig 1934)
- 4) G.R.Harrison, M.I.T. Wavelength Tables, The M.I.T. Press
Cambridge
- 5) Für die erneute Aufnahme der Spektren danke ich Frau G.
Hannatschek
- 6) Für die Überlassung zahlreicher Substanzen möchte ich
den Kollegen des Arbeitskreises an dieser Stelle herzlich danken
- 7) W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, E.Schuieler und
K.Feldl, Chem.Ber., 100 (1967) 2335
- 8) L.Wöhler, F.Martin, A.Weber und A.Berthmann, Ber.
dtsh.chem.Ges., 50 (1917) 586; 62 (1929) 2742, 2748
- 9) P.Swoboda, Dissertation TH München (1970)
- 10) C.Grundmann, V.Mini, J.M.Dean und H.D.Frommhold,
Liebigs Ann.Chem., 687(1965) 191
- 11) Herrn Dipl.Chemiker T.Schreckenbach danke ich für
seine Mitarbeit
- 12) R.Huisgen und W.Mack, Tetrahedron Letters (1961) 583;
R.Huisgen, W.Mack und E.Anneser, Angew.Chem. 73 (1961) 656
- 13) W.Beck, Z.Naturforsch. B., 17 (1962) 130
- 14) M.Winnewisser, Privatmitteilung an W.Beck
- 15) M.A.Bush and G.R.Sim, J.Chem.Soc.A, 605 (1968)
- 16) K.Dehnicke und D.Seybold, J.Organometal.Chem., 11 (1968)

- 17) D.Forster and W.Horrocks jr., Inorg.Chem., 5
(1966) 1510
- 18) D.A.Dudell, P.L.Goggin, R.J.Goodfellow,
M.G.Norton and G.Smith, J.Chem.Soc.A, 545(1970)
- 19) D.H.Wiffen, J.Chem.Soc., 1350(1956)
- 20) I.Agrell, Acta Chem.Scand. 21(1967)2647
G.J.Palenik, Acta crystallogr., 17(1964)360
I.Agrell, Acta chem.Scand., 20(1966)1281
W.P.Fehlhammer u.L.F.Dahl, J.Amer.Chem.Soc.,
im Erscheinen
- 21) P.Kreutzer, Dissertation Universität München
(1971)
- 22) H.Bock, Dissertation TH München (1970)
- 23) I.I.Chernyaev,
Complex Compounds of Uranium, S.395
Oldbourne Press, London
- 24) E.Schier, Dissertation Universität München (1972)
- 25) D.M.Adams,
Metal-Ligand and Related Vibrations,
Edward Arnold, London (1967)
- 26) Die Abbildung wurde dem Lehrbuch von Cotton-Wil-
kinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie,
Interscience Publishers, entnommen.
- 27) K.Schorpp, Dissertation Universität München (1972)
- 28) W.P.Fehlhammer, Dissertation, TH München (1968)
Für die erneute Aufnahme der Spektren danke ich
Frl.E.Leeb
- 29) Vergl.J.Behringer, Dissertation Universität
München (1957)
- 30) F.Holsboer, Dissertation Universität München (1973)
- 31) W.Becker unveröffentlicht
- 32) M.Schubert, Exper.Techn.d.Physik VI (1958) Heft 5

E)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über die Aufnahme und Interpretation der Raman-Spektren von Komplexen mit Pseudohalogenid-Liganden (Azid, Fulminat, Tricyanomethanid) sowie von Metallecarbonylderivaten berichtet.

Die Raman-Spektren werden zusammen mit den teilweise schon bekannten IR-Daten bezüglich der Zuordnung der Banden und der Symmetrie der Verbindungen diskutiert.

Alle Komplexe zeigen charakteristische Absorptionen, die durch Vergleich mit analogen Verbindungen, durch Vergleich mit den freien Liganden und in einigen Fällen durch Markierung mit Isotopen in erster Näherung Valenz- bzw. Deformationsschwingungen zugeordnet werden können.

An der Anzahl, der Intensität und dem Depolarisationsgrad der Banden läßt sich, trotz des relativ komplizierten Aufbaus der Verbindungen, die Struktur meist recht genau ableiten.

Die Spektren der anionischen Tetrafulminato-Komplexe, $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2\text{M}(\text{CNO})_4$ ($\text{M} = \text{Pt}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$) im festen Zustand und $\text{Na}_2\text{M}(\text{CNO})_4$ ($\text{M} = \text{Pt}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$) in Lösung, lassen auf die Punktgruppe D_{4h} schließen, das heißt auf quadratisch-planare Struktur mit linearen $\text{M}-\text{C}-\text{N}-\text{O}$ -Gruppen. Die Tetra-Fulminato-Komplexe, $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2\text{M}(\text{CNO})_4$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) gehören der Punktgruppe T_d an; im kristallinen Zustand ist die Symmetrie erniedrigt.

Der phosphinhaltige Azido-Komplex $\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$ vom Platin liegt kristallin und in Lösung in der cis-, der

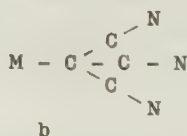
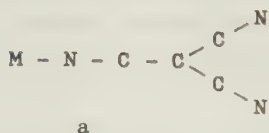
vom Palladium im kristallinen Zustand in der trans-Konfiguration, in Lösung aber als Gemisch von cis- und trans-Isomeren vor.

Die anionischen homogenen Azido-Komplexe, $[\text{AsPh}_4]_{1,2}[\text{M}(\text{N}_3)_4]$ ($\text{M} = \text{Pd}(\text{II}), \text{Au}(\text{III}), \text{UO}_2^{2+}$), gehören zur Punktgruppe C_{4h} , die gewinkelten M-N-N-N-Gruppen liegen nahezu in einer Ebene, das Skelett MN_4 ist quadratisch-planar. Geringe Abweichungen von dieser Symmetrie machen sich im Spektrum durch sehr schwache zu nicht erlaubten Schwingungen gehörende Banden bemerkbar.

Das unvollständige Spektrum des sechsfach koordinierten Azidokomplexes $[\text{AsPh}_4]_2\text{Pt}(\text{N}_3)_6$ läßt sich gut mit der Annahme von O_h -Symmetrie interpretieren; die Winkelung der Metall-Azidgruppen übt keinen im Spektrum erkennbaren Einfluß auf die Symmetrie aus.

Die Spektren der Pentacarbonylderivate von Chrom, Molybdän und Wolfram erfüllen exakt die Auswahlregeln der Punktgruppe C_{4v} . Hier werden auch die im Raman-Effekt sehr intensiven $\nu(\text{M}-\text{C})$ Valenzschwingungen zugeordnet.

Bei den Tricyanomethanid-Komplexen läßt sich mit Hilfe der Raman-Spektren entscheiden, wie das ambidente Tricyanomethanid-Ion an das Metall gebunden ist. Für die Verbindungen $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{COC}(\text{CN})_3$ und $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{COC}(\text{CN})_3$ ergeben sich Metall-Stickstoff-Bindungen (a), im $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{HC}(\text{CN})_3$ koordiniert $\text{C}(\text{CN})_3$ über den Kohlenstoff (b).



Andere Tricyanomethanid-Komplexe, z.B. $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{ClC}(\text{CN})_3$ und $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2\text{ClC}(\text{CN})_3$, liegen als Gemische der Isomeren oder als Assoziate vor.

Das Auftreten des Resonanz-Raman-Effektes bei gefärbten Verbindungen erleichtert die Zuordnung der ν (Metall - Ligand) Valenzschwingung. Auffallend ist, daß die Metall-Ligand-Schwingungen von festen M-L Bindungen besonders verstärkt werden. Diese Metall-Ligand-Schwingungen haben bestimmt den größten Einfluß auf die Elektronenstruktur des Zentral-Metallatoms. Da die Elektronenstruktur maßgebend ist für die farbgebenden Elektronenübergänge, kann so erklärt werden, daß die Metall-Ligand-Valenzschwingungen besonders stark durch den Resonanz-Raman-Effekt verstärkt werden. Der Einfluß des Resonanz-Raman-Effektes wird umso stärker, je weiter die elektronischen Absorptionen ins Sichtbare reichen.

Lebenslauf

Ich wurde am 9. April 1942 als Sohn der Eheleute Dr. Robert Oetker und Gabriele Oetker, geb. Schubert, in Posen geboren. Nach unserer Flucht wurden wir zunächst im Elternhaus meines Vaters in Obernkirchen aufgenommen. 1948 zogen wir nach Düsseldorf und von dort drei Jahre später nach Hösel bei Düsseldorf.

Wegen des häufigen Wohnungswechsels habe ich zahlreiche Schulen besucht. Die letzten drei Oberstufenjahre war ich Schüler des Mathematisch-naturwissenschaftlichen Leibniz-Gymnasiums in Düsseldorf.

Nach der Reifeprüfung begann ich im Sommersemester 1963 mein Chemie-Studium an der Technischen Universität Berlin. Nach der Diplom-Vorprüfung setzte ich 1966 mein Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität in München fort. Dort legte ich 1968 die Diplom-Hauptprüfung ab und arbeite seither unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Beck in dessen Arbeitskreis am Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

